

ESTUDIO DEL CONTENIDO DE AZÚCARES TOTALES EN CÁSCARAS DE NARANJA PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

Máster Universitario en
Energías Renovables

Trabajo Fin de Máster

Magaly Ines Beltran Siñani

Antonio Gil Bravo

Pamplona, 15 de Febrero del 2018

ESTUDIO DEL CONTENIDO DE AZÚCARES TOTALES EN CÁSCARAS DE NARANJA PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

Presentado por: MAGALY INES BELTRAN SIÑANI

Tutor: Dr. Antonio Gil Bravo

Agradecimientos

Al doctor Antonio Gil Bravo, por la guía, el tiempo empleado y su dedicación en la realización de este trabajo.

Al programa ERASMUS ESTUDIOS K107, por brindarme la oportunidad de realizar este intercambio estudiantil, donde adquirí conocimientos teóricos y prácticos que mejorarán mis habilidades académicas, además de darme la oportunidad de conocer parte de la cultura Europea.

A todo el personal de la Universidad Pública de Navarra, que siempre estuvo dispuesto a asesorarme y colaborarme en las actividades que realizaba.

A mi familia por ser pilar y fortaleza durante toda mi vida.

A las amigas y amigos que me alientan en cada iniciativa y actividades que voy realizando.

A Dios, que hace posible cada oportunidad.

Resumen

Día a día se habla de los efectos negativos del cambio climático que, debido a la contaminación ambiental, se ha ido incrementando en los últimos años. Por ello organismos internacionales e instituciones, respaldados por los países a nivel mundial, vienen realizando distintas actividades para elaborar planes de reducción y cuantificación de emisiones de gases contaminantes a la atmósfera.

Fruto de estas actividades es el Protocolo de Kioto y acuerdo de Paris que, en una de sus líneas de acción promueve el uso de nuevas fuentes energéticas que no contaminen el medio ambiente. En este sentido, aparecen los biocombustibles que se generan a partir de materia orgánica, que se presentan en forma líquida como biodiesel y bioetanol. Este último es el caso de estudio del presente proyecto.

Es importante resaltar también el tipo de materia orgánica a emplear en la elaboración de biocombustibles, en este sentido se han clasificado cuatro grandes grupos de primera, segunda, tercera y cuarta generación. Los de segunda generación se basan en residuos orgánicos. Este tipo de materia orgánica no es de fácil procesamiento ni obtención, debido a que para su uso, se depende de una clasificación de la materia orgánica *in situ*.

Dado que el proyecto se enfoca en la producción de bioetanol de segunda generación, la materia prima seleccionada son las cáscaras de naranja. Para el cálculo del potencial de generación de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos se realizó la cuantificación de azúcares según la metodología Fenol - Sulfúrico.

Esta cuantificación se realizó considerando tres variables, siendo estas la concentración de la sustancia, la variación de temperatura y el tiempo de contacto de la biomasa con agua.

Los rendimientos obtenidos a partir de cuatro concentraciones de las muestras fueron del 11,3%. En cuanto a la variación de temperatura, se determinó que el mayor rendimiento se da a bajas temperaturas, la temperatura a la que se encontró el mejor rendimiento fue de 23°C (temperatura ambiente) con un rendimiento promedio del 21%. En cuanto a la variación del tiempo de contacto, el tiempo óptimo de contacto con agua fue de 1 día.

A continuación se presentan las Notaciones y Abreviaturas que se usan en esta tesis de maestría.

Notación

Símbolo	Descripción
$C_{Glucosa}$	Concentración de glucosa (mg/ dm ³)
$m_{Glucosa_i}$	Masa de glucosa en la muestra de cáscara de naranja i (mg)
$masa_{Glucosa}$	Masa de glucosa producida a partir de la cáscara de naranja (mg)
$masa_{cn}$	Masa de cáscara de naranja (mg)
$m_{Naranja_i}$	Masa de cáscara de naranja en la muestra i (mg)
$m_{muestra_naranja_0_i}$	Masa inicial de cáscara de naranja i (mg)
$M_{Glucosa}$	Peso molecular glucosa (g/ mol)
M_{Etanol}	Peso molecular etanol (g/ mol)
$V_{muestra}$	Volumen muestra para el método Fenol – Sulfúrico (cm ³)
$V_{Solución}$	Volumen disolución inicial de cáscara de naranja (cm ³)
$V_{agua_inicial}$	Volumen inicial de agua desionizada (cm ³)
$V_{agua_dilución}$	Volumen de agua en la dilución de la muestra de cáscara de naranja (cm ³)
t	tiempo (h)

Abreviaturas

<i>AFEX</i>	Explosión de vapor con amoníaco
<i>ARP</i>	Percolación reciclada de amonio
<i>CNMC</i>	Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono
<i>CO</i>	Monóxido de carbono
<i>DME</i>	Dimetoxietano
<i>ETBE</i>	Etil ter-butil éter
<i>FORSU</i>	Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos
<i>GEI</i>	Gas de efecto invernadero
<i>HC</i>	Hidrocarburos no quemados
<i>HMF</i>	Hidromexil furfural o metil furfural
<i>IPCC</i>	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
<i>MTBE</i>	Metil ter-butil éter

<i>NNUU</i>	Naciones Unidas
<i>NOx</i>	Óxidos de nitrógeno
<i>PACL</i>	Pretratamiento con agua caliente en fase líquida
<i>PER</i>	Plan de energías renovables
<i>RED</i>	Directiva de Energía Renovable
<i>UE</i>	Unión Europea
<i>USA</i>	Estados Unidos

TABLA DE CONTENIDOS

Agradecimientos.....	1
Resumen	2
NOMENCLATURA	3
TABLA DE CONTENIDOS	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE GRÁFICOS.....	8
LISTA DE ILUSTRACIONES	9
LISTA DE TABLAS.....	10
1 INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 Antecedentes	12
1.2 Objetivos.....	13
1.2.1 Objetivo General	13
1.2.2 Objetivos Específicos	13
1.3 Alcance	13
1.4 Preguntas de Investigación	14
1.5 Método de Ataque.....	14
2 MARCO TEÓRICO	15
2.1 Biocombustibles	15
2.2 Bioetanol	16
2.2.1 Bioetanol como Combustible.....	18
2.2.2 Proceso Productivo del Bioetanol.....	19
2.3 Bioetanol de Segunda Generación	20
2.3.1 Biomasa Lignocelulósica	20
2.3.2 Caracterización de la Biomasa Lignocelulósica.....	22
2.3.2.1 Celulosa.....	22
2.3.2.2 Hemicelulosa	23
2.3.2.2 Lignina.....	23
2.4 Bioetanol Lignocelulósico	23
2.4.1 Proceso de Producción de bioetanol por vía enzimática	24
2.4.1.1 Pretratamiento.....	25
2.4.1.1.1 Pretratamiento Biológico	25
2.4.1.1.2 Pretratamiento Mecánico	25
2.4.1.1.3 Pretratamiento Químico.....	26
2.4.1.1.4 Pretratamiento Fisicoquímico.....	26

2.4.1.1.5 Pretratamiento Térmico	27
2.4.1.2 Hidrólisis Enzimática	27
2.4.1.3 Fermentación.....	28
2.4.1.4 Destilación.....	28
2.4.2 Azúcares totales y reductores	28
2.4.2.1 Determinación de Azúcares.....	29
2.5 Bioetanol y las Emisiones de CO ₂	29
3 METODOLOGÍA	31
3.1 Producción Mundial del Etanol	31
3.2 Producción de Etanol en Europa	32
3.3 Comercio Internacional	33
3.4 Precios.....	34
3.5 Políticas Públicas de España en el Mercado del Etanol	35
3.6 Competidores en el Mercado Interno del Etanol	36
3.7 Dinámica del Mercado Español del Etanol como Combustible.....	37
3.8 Materiales y Métodos	37
3.8.1 Caracterización del Sustrato	37
3.8.2 Determinación de la Cantidad de Azúcares	38
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
4.1 Efecto de la Concentración de la Muestra en la Cantidad de Azúcar Extraído	41
4.2 Efecto de la Temperatura en la Cantidad de Azúcar Extraído	44
4.3 Efecto del Tiempo de Contacto en la Cantidad de Azúcar Extraído	46
4.4 Determinación del Potencial de Generación de Etanol a partir del Contenido de Glucosa	50
5 CONCLUSIONES	51
6 RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	52
7 REFERENCIAS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas principales para la producción de bioetanol [7]	18
Figura 2. Proceso de producción del bioetanol	20
Figura 3. Composición química de la madera [6]	21
Figura 4. Esquema de la producción de bioetanol vía enzimática [10].....	24

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Importaciones de Etanol en la UE expresado en millones de litros [29]	33
Gráfico 2. Comportamiento de los precios del Etanol expresado en dólares por litro [32]	34
Gráfico 3. Curva de calibrado 1 para cuantificar la cantidad de azúcares totales, realizada con patrones de glucosa desde 20 a 80 (mg/ dm ³) y medida en espectrofotómetro a 492nm.....	40
Gráfico 4. Curva de Cuantificación de Azúcares a partir de la Cáscara de Naranja.....	43
Gráfico 5. Curva de calibrado 2 para cuantificar la cantidad de azúcares, realizada con patrones de glucosa desde 20 a 100 (mg/ dm ³) y medida en espectrofotómetro a 492nm.	44
Gráfico 6. Curva de masa de glucosa en relación a la masa de cáscara de naranja para distintas temperaturas	46
Gráfico 7. Curva de calibrado 3 para cuantificar la cantidad de azúcares, realizada con patrones de glucosa desde 20 a 80 (mg/ dm ³) y medida en espectrofotómetro a 492nm.	47
Gráfico 8 Curva de masa de glucosa en relación a la masa de cáscara de naranja a distintos tiempos de contacto con agua.....	49

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 Muestras de Glucosa por el Método de Fenol – Sulfúrico	39
Ilustración 2 Espectrofotómetro V-1100D PSELECTA 325-1000nm.....	39
Ilustración 3 centrifugadora HERMLE modelo 2300	41
Ilustración 4 Muestras de cáscara de naranja por el Método de Fenol – Sulfúrico.....	42
Ilustración 5 Shaking Water Bath SBS40	45
Ilustración 6 Muestras de cascara de naranja triturada en contacto con agua desionizada	47
Ilustración 7 Muestras de cascara de naranja después del centrifugado	48

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Variación del costo de producción de bioetanol de acuerdo a la materia prima utilizada [7]	17
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de algunos oxigenados de alto octanaje [6].....	18
Tabla 3. Composición química de los residuos [6]	22
Tabla 4. Emisiones del etanol combustible [5]	30
Tabla 5. Producción mundial de etanol [26]	31
Tabla 6. Producción en la Unión Europea de bioetanol [28]	32
Tabla 7. Importaciones y Exportaciones de Bioetanol en España expresada en millones de litros [30]	34
Tabla 8. Plantas de Bioetanol Comerciales en España [30]	36
Tabla 9. Concentración de las muestras de glucosa	38
Tabla 10. Contenido de Glucosa según Concentraciones de Cáscara de Naranja	43
Tabla 11. Datos para el calibrado del espectrofotómetro	44
Tabla 12. Datos obtenidos a partir de la concentración de glucosa a 23, 35 y 40°C.....	45
Tabla 13. Rendimiento de producción de glucosa a partir de la cáscara de naranja para tres temperaturas	46
Tabla 14. Datos para el calibrado del espectrofotómetro	47
Tabla 15. Datos de masa obtenidos a partir de la concentración de glucosa a 0, 7 y 28 horas	48
Tabla 16. Rendimiento de producción de glucosa a partir de la cáscara de naranja para tres tiempos de contacto con agua.....	49

El mundo actual se enfrenta al progresivo agotamiento de sus recursos energéticos, principalmente basados en combustibles no renovables. Al mismo tiempo, la sociedad tiene una creciente preocupación porque el consumo de energía a nivel mundial presenta tasas crecientes, principalmente soportada por el uso de combustibles fósiles lo que añade un aumento de la emisión de gases de efecto invernadero y cambios en el clima global. En este escenario, la Unión Europea ha articulado una política estratégica conjunta en el marco de las energías renovables. Así, la directiva 2009/28/CE establece que para el año 2020 el 20% del consumo final de energía del conjunto de los Estados miembros debe proceder de fuentes de carácter renovable [1]. Un importante porcentaje de este consumo renovable debe estar destinado al sector transporte, por lo que bajo estas condiciones los biocombustibles cobran un objetivo primordial para sustituir los productos derivados del petróleo empleados en automoción.

Uno de los combustibles líquidos alternativos en el que se están centrando los estudios de investigación y desarrollo es el bioetanol. Junto con el biodiesel, son los únicos productos renovables que pueden integrarse fácilmente en los actuales sistemas de distribución y pueden diversificar el sector del transporte a medio y corto plazo. Entre las ventajas de utilizar bioetanol se pueden citar: tiene un mayor contenido en oxígeno, lo que implica menor cantidad de aditivo a utilizar, así como una mejor oxidación de los hidrocarburos de gasolina con la consecuente reducción de las emisiones de CO₂ y compuestos aromáticos. Como principales desventajas se pueden citar: los costes de producción del etanol, la gasolina mezclada con el alcohol aumenta la presión de vapor de Reid, provocando una mayor volatilidad, contribuyendo a la formación de ozono y *smog* fotoquímico [2].

La producción de combustibles, a partir de plantas cultivadas y restos orgánicos, posibilita un gran potencial de mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con los combustibles fósiles. La escasez y el encarecimiento de los combustibles fósiles, la emisión de gases de efecto invernadero, y la inestabilidad política en los principales países productores de petróleo, han puesto en realce la investigación y desarrollo de estas fuentes de energía.

El origen de la materia prima utilizada en la producción de biocombustibles puede ser diverso, pudiéndose citar hasta tres tipos diferentes. Los biocombustibles de primera generación que se basan en frutos como el maíz, la soja, la colza, el trigo, la remolacha azucarera, la caña de azúcar, la palma aceitera, el sorgo, entre otros. Los de segunda generación tienen como fuente materias biodegradables derivadas de la industria, la agricultura, la actividad forestal y los

residuos domésticos. Finalmente, en los de tercera generación su fuente de procesamiento se basa en el uso de algas genéticamente modificadas.

Por el momento, la contribución de los biocombustibles como combustibles tradicionales es baja, pero su capacidad de mitigación del impacto de las emisiones de gases de efecto invernadero es muy alta, por lo que aumenta cada vez más el interés para incorporarlos en los procesos energéticos y de transporte. En la actualidad, los motores que se utilizan en el transporte convencional, admiten como alternativas de combustible el alcohol etílico o ésteres grasos o incluso aceites vegetales. Debido precisamente al potencial mitigador de la contaminación atmosférica que poseen los biocombustibles, las grandes potencias emisoras han impulsado políticas dirigidas a incrementar el uso de biocombustibles, igualmente, en países emergentes y en vías de desarrollo se está aumentando el interés por los biocombustibles, como el caso de la India mediante la expansión de plantaciones de jatrofa para la producción de biodiesel, y China que se ha convertido en un gran productor de bioetanol. En contraposición al uso y producción de los biocombustibles, cabe reseñar los cambios de uso de la tierra, la deforestación, los impactos asociados a la sobreexplotación del recurso hídrico, los impactos sociales asociados con el desplazamiento de población agrícola o comunidades indígenas que pueden ver comprometidos el acceso a la titularidad de la tierra, entre otros.

1.1 Antecedentes

Al ser el bioetanol una opción de biocombustible, es necesario analizar su presencia en el mercado. Para ello se hace la diferenciación entre alcohol sintético, que representa el 5% del volumen total de producción, y el destilado a partir de cosechas agrícolas, como el restante 95%. El negocio del alcohol sintético, está concentrado en algunas transnacionales como SASOL, con operaciones en Sudáfrica y Alemania, SADAF de Arabia Saudita, SHELL, BP, así como EQUISTAR en los EE.UU.

El etanol en general representa al más importante disolvente oxigenado. Su producción y consumo están concentrados en los países industrializados de Norteamérica, Europa y Asia. El mercado de los disolventes es el único donde los productores de alcohol sintético tienen una participación importante.

En cuanto a su uso como combustible, éste se lo utiliza en mezclas, como “gasohol” (gasolina y alcohol), “dieselhol” (diésel y alcohol) o en forma pura. El único país que lo usa en forma pura es el Brasil [3]. Se tiene conocimiento de que el uso del etanol como combustible data de los inicios del motor de combustión interna, pero, los precios competitivos del petróleo y sus derivados redujeron su uso. Además, se conoce que en Brasil entre la década de 1970 y 1980 se

tuvo el programa llamado “Pro-alcool” que promovió el mercado del etanol como combustible. Hoy en día se estima que el 70% del volumen de alcohol usado tiene como destino la sustitución de la gasolina.

En cuanto al desarrollo cronológico del bioetanol se presenta la siguiente reseña:

1908: Henry Ford diseño el primer automóvil que empleó bioetanol.

1920: Se comercializó en USA un 25% de bioetanol en la gasolina.

1930: Construcción de una planta de etanol a partir de maíz al que llamaron “gasohol”.

1940: Cierre de la planta de gasohol, por los bajos precios del petróleo.

1970's: Crisis del petróleo.

1980's: Surgen políticas energéticas en busca de alternativas a la dependencia de los combustibles fósiles.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

El objetivo general del presente proyecto es “Determinar el potencial de producción de bioetanol a partir de la cuantificación de azúcares totales en las cáscaras de naranja”.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Analizar el mercado global del etanol.
- ✓ Determinar las políticas públicas de España existentes para el mercado de biocombustibles líquidos.
- ✓ Estudiar teóricamente la producción de bioetanol de segunda generación.
- ✓ Determinar el rendimiento de producción de bioetanol a partir de pruebas de laboratorio cuantificando los azúcares totales.

1.3 Alcance

El alcance del proyecto se delimita geográficamente a la ciudad de Navarra, analizando la disponibilidad de residuos en la zona para la producción de bioetanol.

1.4 Preguntas de Investigación

¿Cuál es el mercado global para el bioetanol a nivel mundial?

¿Cuáles son las políticas públicas de España respecto al mercado de biocombustibles?

¿Cuál es el potencial de producción de bioetanol a partir de la cáscara de naranja en Navarra - España?

1.5 Método de Ataque

El tema a desarrollar el presente documento, se basó en la problemática actual en el mercado de combustibles líquidos. Para este estudio son diversos los factores a considerar, dado que los biocombustibles representan en la actualidad una fuente potencial de energía renovable, considerando la volatilidad del precio internacional del petróleo, recurso energético por excelencia, y que los países productores de petróleo están en zonas conflictivas e inestables. Ello representa un impacto negativo en los mercados financieros internacionales.

La metodología aplicada para desarrollar la investigación sobre el potencial de producción de bioetanol a partir de la cáscara de naranja se realiza en base a una investigación descriptiva y de laboratorio.

2.1 Biocombustibles

Hoy en día los biocombustibles son uno de los grandes temas de debate en el marco de las reuniones de cambio climático ya que ofrecen un gran potencial de mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero en contraposición a los combustibles fósiles. Sin embargo su uso como combustible es aún muy baja, pero su capacidad de mitigación del impacto de las emisiones de gases efecto invernadero es muy alta, en particular en el sector de transporte, debido a que la emisión de gases invernadero y el calentamiento atmosférico producto del uso de combustibles fósiles son preocupantes día a día. De ahí el principal interés por desarrollar este tipo de combustibles. En la actualidad, los motores que se utilizan en el transporte convencional, admiten como alternativas de combustible como el alcohol etílico (motores de gasolina con o sin modificación) o ésteres grasos o incluso aceites vegetales en los motores diesel. [4]. En este sentido grandes potencias emisoras han impulsado políticas dirigidas al incremento del uso de biocombustibles, como es el caso de la India mediante la expansión de plantaciones de jatrofa para la producción de biodiesel, y China que se ha convertido en un gran productor de bioetanol. Igualmente en los países emergentes y en vías de desarrollo se está aumentando el interés por los biocombustibles.

Los biocombustibles se clasifican en tres grandes grupos, según el tipo de materia prima utilizada. Estos pueden ser de primera, segunda y tercera generación. Los de primera generación que se basan en frutos como el maíz, el switchgrass o soja (EEUU), la colza, el trigo o la remolacha azucarera (Europa), la caña de azúcar (Brasil); la palma aceitera y el Miscanthus en el sudeste asiático; el sorgo y la casava en China. Los de segunda generación de biocombustibles, cuya fuente son materias biodegradables derivadas de la industria, la agricultura, la actividad forestal, y los residuos domésticos. Y finalmente los de tercera generación donde su fuente de procesamiento se basa en el uso de algas genéticamente modificadas.

Dentro esta clasificación, los diferentes agentes sociales (científicos, grupos conservacionistas, consumidores), han cuestionado en los últimos años, el uso de los biocombustibles de primera generación, en torno al incremento de precios de los alimentos, la eficiencia energética y las emisiones, los cambios de uso de la tierra y en particular la deforestación, los impactos asociados a la sobreexplotación del recurso hídrico, los impactos sociales asociados con el desplazamiento de población agrícola o comunidades indígenas que pueden ver comprometidos el acceso a la titularidad de la tierra.

Es por ello, que en la actualidad se ha abierto un debate al interior de los gobiernos, los organismos multinacionales (NNUU, IPCC) y los grupos de base social sobre la sostenibilidad del uso de biocombustibles, dando lugar a iniciativas como la "Roundtable on Sustainable Biofuels". Esta iniciativa internacional reúne a varios sectores sociales interesados en el uso sustentable de los biocombustibles para desarrollar criterios claros y procesos que permitan su desarrollo. En este contexto se plantean nuevas opciones para la producción de biocombustibles a partir de productos vegetales no alimentarios, incluyendo los combustibles de segunda generación relacionados con nuevas tecnologías de procesamiento y calidad de los combustibles derivados (bio-hidrogeno, biometanol, Bio-DME, mezclas de alcoholes, y diesel derivado de la madera).

2.2 Bioetanol

Los términos bioetanol y etanol se diferencian por el tipo de proceso productivo, se hace referencia a *bio* cuando se procede con tratamiento biológico y solo etanol cuando el proceso se inicia mediante fuentes químicas. Sin embargo las características de ambos como producto son las mismas.

El bioetanol es el biocombustible más utilizado hoy en día en los Estados Unidos, Brasil, Japón, Colombia e India. Millones de litros se agregan al año a la gasolina para mejorar el rendimiento de los vehículos y reducir la contaminación atmosférica. El bioetanol en su mayor parte se produce convirtiendo azúcares por fermentación en etanol, destilándose para obtener su forma final.

El bioetanol puede emplearse en los motores de combustión interna al ser mezclado con la gasolina convencional y mejorar así la calidad de sus emisiones, como la mezcla E10 (10% de etanol y 90% de gasolina). Puede ser usado en concentraciones mayores, tal como la mezcla E85 o en su forma pura. Inclusive puede participar como aditivo oxigenado a través del etil ter-butil éter (ETBE). El ETBE presenta ciertas ventajas sobre el MTBE (metil ter-butil éter), es menos tóxico, tiene un poder calorífico ligeramente superior y oxida mejor los hidrocarburos aromáticos de la gasolina, reduciendo las emisiones de CO₂. [5]

Bajo condiciones normales, el etanol o alcohol etílico es volátil, inflamable, se encuentra en estado líquido, incoloro, miscible en agua y en disolventes no polares. La producción de etanol tiene dos rutas: sintética y biológica. La producción sintética es llevada a cabo a través de una reacción catalítica de hidratación de etileno en fase vapor. El etanol producido mediante este proceso es usado como disolvente (60%) y como reactivo químico (40%). El etanol producido a

través de una fermentación es la otra ruta. La levadura *Saccharomyces cerevisiae* es el microorganismo más utilizado para la producción de etanol ya que se obtienen altos rendimientos y posee una gran tolerancia a altas concentraciones de etanol. En este caso, el etanol producido es principalmente utilizado como combustible (92%), disolventes industriales y reactivos químicos (4%), así como en bebidas (4%) [6].

Existiría otra ruta alternativa conocida como termoquímica. Esta ruta consiste en la gasificación de biomasa lignocelulósica o de residuos sólidos urbanos para generar gas de síntesis que posteriormente es convertido mediante síntesis catalítica en bioetanol. A continuación en la Tabla 1 se muestra la variación del precio de producción de bioetanol según materia prima utilizada [7].

Tabla 1. Variación del costo de producción de bioetanol de acuerdo a la materia prima utilizada [7]

Cultivo	Rendimiento [litros/ ton de cultivo]	Rendimiento [litros/ ha]	Costo de producción [USD/litro]	País
Remolacha (Jugo)	100	7.000	0,48	Unión Europea
Caña (jugo)	70-85	6.000	0,21	Brasil
	10	590	0,32	India
Caña (melaza)	10	730	0,23-0,37	México
Sorgo	56-90	2.500-4.000		Suecia
Maíz	400	3.000	0,29-0,37	Estados Unidos
Trigo	340	2.700	0,62	Unión Europea
Maíz/ trigo	285		0,59	Estados Unidos
Bagazo (caña)	55	3.850	0,8	Chile

De la información resumida en la Tabla 1 se puede deducir que la materia prima con mayor rendimiento en biocombustible por tonelada de cultivo es el maíz con 400 litros/ton de cultivo. En cuanto al rendimiento por hectárea, es el jugo de remolacha con 7.000 litros/ha. En cuanto al precio de producción, la materia prima con menor costo es el jugo de caña. Se debe considerar que estos datos de producción corresponden a materias primas de primera generación. La alternativa de segunda generación correspondería al bagazo de caña con un precio de 0,8 (USD/litro).

Finalmente la producción de bioetanol tiene un procesamiento base que varía en función al tipo de biomasa a utilizar, a continuación se presenta las principales etapas para su producción según tipo de materia prima.

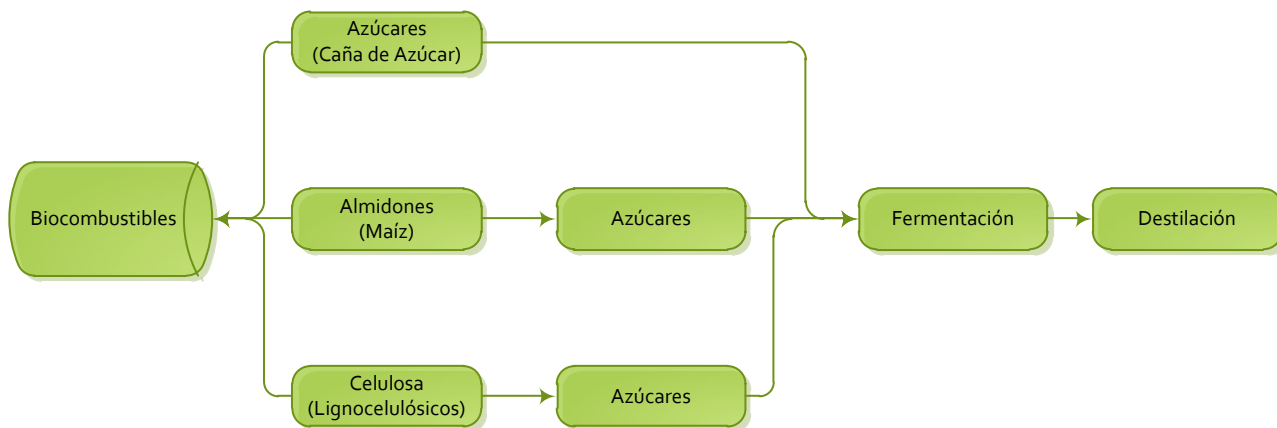


Figura 1. Etapas principales para la producción de bioetanol [7]

En la Figura 1, se pueden apreciar tres tipos de materias primas azúcares, maíz y materiales lignocelulósicos de las cuales se puede obtener el bioetanol resumiéndose a la obtención de azúcares, su fermentación y destilación.

Los biocombustibles basados en el etanol ofrecen muchos beneficios; son buenos para el medio ambiente porque agregan menores emisiones a la atmósfera que los combustibles de petróleo y utilizan desechos del proceso agroindustrial de la caña de azúcar que comúnmente no tienen uso [5].

2.2.1 Bioetanol como Combustible

Para entender el concepto de bioetanol es necesario mencionar la definición de etanol, el cual es un hidrocarburo, inflamable, oxigenado e incoloro, cuya fórmula química es C_2H_5OH . Dado el uso del bioetanol como combustible en el parque automotor, se tienen estudios que presentan las propiedades fisicoquímicas de algunos oxigenados de alto octanaje, estas son mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de algunos oxigenados de alto octanaje [6]

Propiedades	Gasolina	Metanol	Etanol	MTBE
Densidad a 15,6 °C [Kg/m ³]	719-779	794	792	742
Calor [kJ/kg]				
Combustión	41.800-44.200	19.934	26.794	35.123
Evaporación	349	1.104	839	326
Punto de flash [°C]	-42,8	6,5	12	-28
Número de octanos	90-100	107	108	116
Presión de vapor [kPa]	55-103	32	16	54

El bioetanol como combustible frente a las otras alternativas de combustibles presenta las siguientes ventajas:

- ✓ Es una fuente renovable y por lo tanto inagotable.
- ✓ Es una fuente limpia ya que al ser mezclado con gasolina aumenta el grado de octanaje promoviendo una mejor combustión y, por lo tanto, reduce la necesidad de incorporar aditivos altamente tóxicos.
- ✓ Es potencialmente utilizable en todos los vehículos, siendo fácil de producir y almacenar.
- ✓ Su combustión sólo produce CO_2 y H_2O .
- ✓ Produce menos emisiones de CO_2 al quemarse que la gasolina. El impacto medioambiental total depende del proceso de destilación y de la eficiencia de los cultivos para su producción.
- ✓ Reduce las emisiones de CO_2 de un 25% a 30% con el 10% de etanol en la mezcla.
- ✓ Su combustión en motores aporta menores niveles de gases de efecto invernadero, entre un 12 y un 26%, siendo el transporte el sector económico generador del mayor porcentaje de este tipo de gases a escala global [6].

Entre sus desventajas se pueden citar las siguientes:

- ✓ El precio de producción de los biocombustibles casi dobla el precio de la gasolina. De aquí que su producción no sea competitiva sin políticas de promoción de los gobiernos.
- ✓ Aunque el etanol tiene relativamente baja presión de vapor, cuando se utiliza como aditivo de la gasolina su presión de vapor efectiva es muy alta, llegando a un valor de presión de vapor de Reid de 124 kPa. Si se compara con la presión de vapor de la gasolina, 69 kPa, representa una desventaja para su uso.
- ✓ Para poder utilizar el bioetanol como combustible puro (E100) se deben llevar a cabo varias modificaciones dentro del motor, de manera que no altere significativamente el consumo. Estas son: aumentar la relación de compresión, variar la mezcla de combustible/aire, bujías resistentes a mayores temperaturas y presiones, conductos resistentes al ataque de alcoholes, así como añadir un mecanismo que facilite el arranque en frío.

2.2.2 Proceso Productivo del Bioetanol

En función del tipo de materia prima que se utilice en el proceso productivo, se pueden tener tres gamas de bioetanol, de primera, segunda y tercera generación. El de primera generación lo componen las materias primas con alto contenido en azúcares, así como con alto

contenido de almidón. El bioetanol de segunda generación es aquel que se obtiene a partir de residuos forestales y agrícolas. Finalmente, el de tercera generación se produce a partir de algas genéticamente modificadas. Un esquema de producción más detallado según origen para el bioetanol de primera y segunda generación se presenta en la Figura 2.

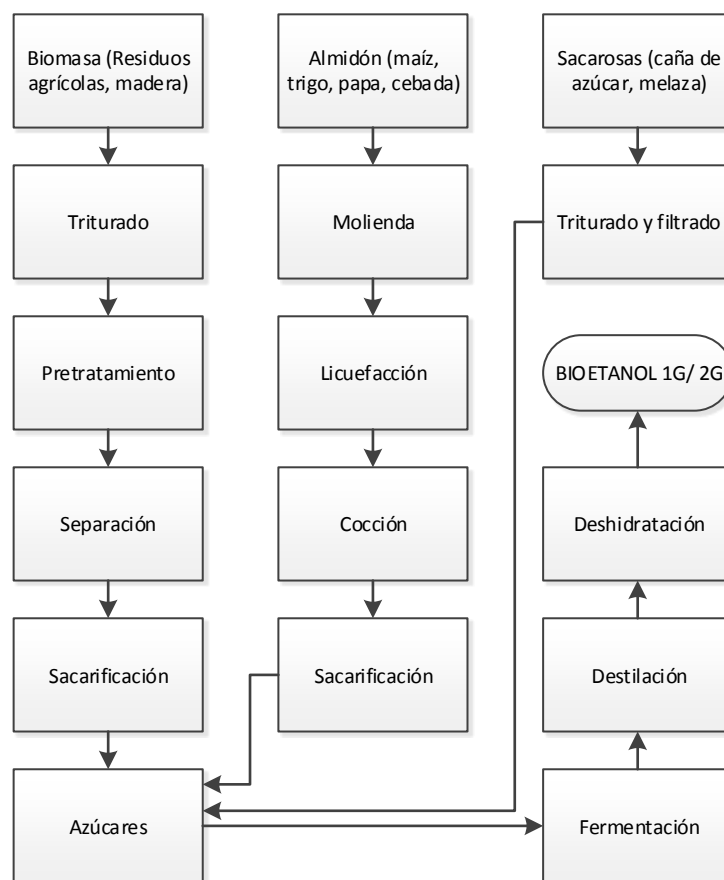


Figura 2. Proceso de producción del bioetanol

Una vez alcanzado el proceso de obtención de azúcares, se procede a una etapa de fermentación, destilación y deshidratación para la obtención del bioetanol [6].

2.3 Bioetanol de Segunda Generación

Ya que el presente proyecto se enfoca en la producción de bioetanol de segunda generación, a continuación se realiza una descripción más detallada de este proceso, partiendo de la biomasa lignocelulósica.

2.3.1 Biomasa Lignocelulósica

Los biocombustibles de segunda generación se presentan como una alternativa interesante a los de primera generación dado que son sintetizados a partir de la biomasa lignocelulósica de plantas. Su materia prima puede ser cualquier tipo de biomasa vegetal, desde desechos agrícolas

o madereros hasta cultivos energéticos específicos, no compitiendo con el mercado alimentario y siendo más barata que los recursos agrícolas convencionales. De esta manera, es posible aprovechar de los cultivos la totalidad de su biomasa [4]. La biomasa lignocelulósica está formada principalmente por tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina, envueltos en una compleja estructura. Este tipo de materiales son los más abundantes en la naturaleza [8]. Otros componentes minoritarios que no forman parte de la pared celular serían terpenos, alcaloides, pectinas, entre otros. Esta fracción minoritaria representa entre el 4 y el 10% del peso seco. A continuación se presenta un esquema con los componentes químicos de la madera como ejemplo de material lignocelulósico.

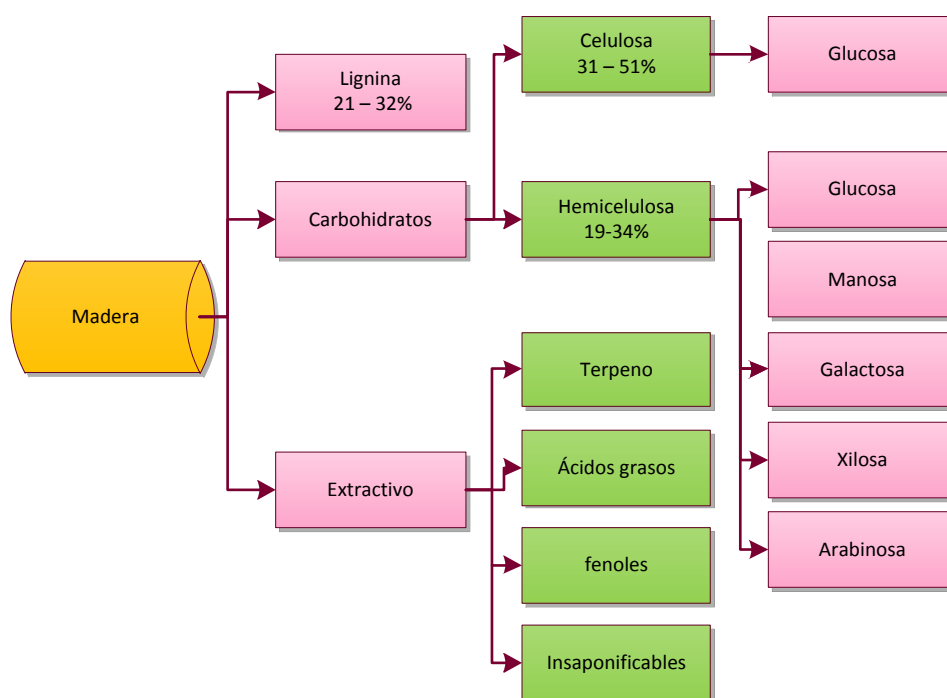


Figura 3. Composición química de la madera [6]

La Figura 3 muestra que a partir de la fracción de carbohidratos se puede obtener celulosa y hemicelulosa, y de esta última glucosa, manosa, galactosa, xilosa y arabinosa. La composición en celulosa, hemicelulosa y lignina en varios residuos agrícolas, forestales y de desechos sólidos se incluye en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición química de los residuos [6]

Material Lignocelulósico	Celulosa [%]	Hemicelulosa [%]	Lignina [%]
Tallos de maderas duras	40-55	24-40	18-25
Tallos de maderas blandas	45-50	25-35	25-35
Mazorca de maíz	45	35	15
Paja de arroz	32,1	24	18
Bagazo	33,4	30	18,9
Paja de trigo	30	50	15
Hojas	15-20	80-85	0
Pasto	45	31,4	12
Papel	85-99	0	0-15
Hojas	15-20	20	20
Papel de diario	40-55	25-40	18-30
Papel de deshecho de pulpas químicas	60-70	10-20	5-10
Sólidos primarios de aguas de desecho	8-15	N/A	24-29
Desechos de puercos	6	28	N/A
Estiércol sólido de ganado	1,6-4,7	1,4-3,3	2,7-5,7

Los residuos incluidos en la Tabla 3 presentan alto contenido en celulosa, de la que se pueden obtener los azúcares para la síntesis de bioetanol. Los residuos que presentan mayor contenido en celulosa son el papel, el papel de desecho de pulpas químicas, los tallos de maderas duras y blandas, la mazorca de maíz y el papel de periódico.

2.3.2 Caracterización de la Biomasa Lignocelulósica

Una característica de la producción de los biocombustibles de segunda generación es el aprovechamiento de la biomasa celulósica de las plantas. Los compuestos provienen principalmente de tres tipos de polímeros, celulosa, hemicelulosa y lignina, envueltos en una compleja estructura.

2.3.2.1 Celulosa

La celulosa es el componente básico de las paredes de las células vegetales. Es un polisacárido estructural que forma parte de los tejidos de soporte. En biomasa representa el 50% de las paredes de las células, por lo que es el compuesto químico orgánico más abundante en el mundo, formando la mayor parte de la biomasa terrestre, razón por la cual es también el polisacárido más abundante. El ejemplo más puro de celulosa es el algodón con un porcentaje

mayor del 90%. Cabe resaltar también que la celulosa es un polisacárido compuesto exclusivamente de moléculas de β -glucosa. En consecuencia, es un homopolisacárido formado de un solo tipo de monosacárido [4].

2.3.2.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es también un componente de las paredes de las células de las plantas. Su función es ser una sustancia de soporte y armadura, en la mayoría de los casos junto con la celulosa. La hemicelulosa forma parte de las paredes de las células de los tejidos vegetales, recubriendo la superficie de las fibras de celulosa y permitiendo el enlace de pectina. Contribuye a dar rigidez a las paredes de las células, protegiéndolas de la presión que causan las otras células que la rodean. Básicamente se trata de un heteropolisacárido compuesto por un conjunto heterogéneo de polisacáridos que a su vez están formados por monosacáridos como la glucosa, la galactosa y la fructosa [4].

2.3.2.2 Lignina

La lignina es una sustancia sólida e incolora que se deposita en las paredes de las células vegetales, causando la formación de madera. La lignina es la segunda sustancia orgánica más abundante en el planeta. La lignina es una macromolécula fenólica, compuesta de varios componentes monoméricos [4].

2.4 Bioetanol Lignocelulósico

Para la fabricación de bioetanol existen tres métodos básicos que son:

1. La fermentación biológica de azúcar o almidón.
2. La gasificación térmica seguida de la síntesis de etanol.
3. La gasificación térmica seguida de una fermentación biológica.

Es posible utilizar todas las materias primas con los tres métodos, pero el azúcar y el almidón se procesan típicamente mediante la fermentación biológica convencional. Por otro lado, convertir las materias primas lignocelulósicas en bioetanol es solamente posible una vez fracturada la celulosa y dividida en glucosa y otros tipos de azúcares. Estos azúcares pueden convertirse en bioetanol a través de fermentación como segundo paso del proceso. Para fracturar la lignocelulosa se utiliza normalmente enzimas producidas mediante distintos tipos de levaduras [4].

Muchas de las tecnologías para la sacarificación de la biomasa lignocelulósica todavía no están comercialmente disponibles. Su comercialización a escala industrial depende en gran medida del desarrollo de las enzimas precisas para cada tipo de materia prima, a fin de reducir los costes de la producción. El coste económico de las enzimas necesarias para la producción de bioetanol lignocelulósico han bajado desde el año 2001, de 5 dólares por galón a menos de 0,20 dólares por galón [9].

2.4.1 Proceso de Producción de bioetanol por vía enzimática

Los polisacáridos de la biomasa lignocelulósica producen azúcares potencialmente fermentables a partir de una reacción de hidrólisis de la biomasa. La etapa de hidrólisis puede llevarse a cabo con catalizadores ácidos, hidrólisis ácida, o con catalizadores enzimáticos, hidrólisis enzimática. La hidrólisis ácida puede realizarse utilizando un ácido concentrado o diluido. Si se emplean ácidos concentrados, la cantidad de ácido utilizada, los costes de su recuperación y la necesaria neutralización del medio antes de la fermentación, unida a los efectos corrosivos de los ácidos, hacen que el proceso no sea económicamente rentable. Si se emplean ácidos diluidos se requieren temperaturas relativamente altas que provocan corrosión de los equipos y degradación de los azúcares hemicelulósicos [10]. Por tanto, los procesos de producción de etanol basados en hidrólisis enzimática son los que presentan las opciones más prometedoras para ser llevados a cabo. Este proceso consta básicamente de las siguientes etapas:

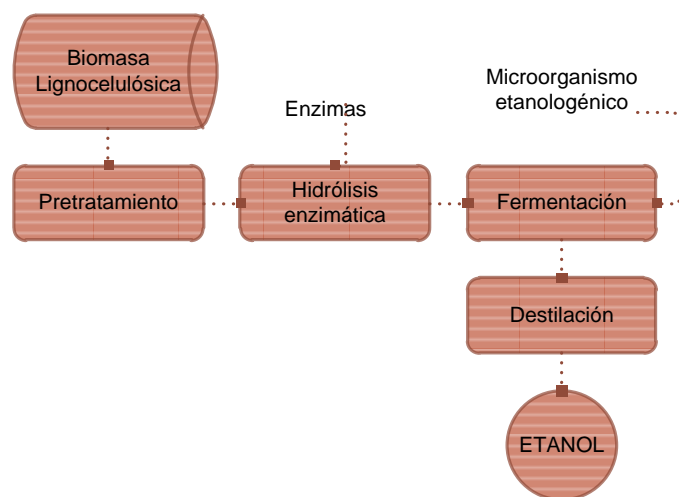


Figura 4. Esquema de la producción de bioetanol vía enzimática [10]

La Figura 4 muestra el flujo de proceso para la producción de etanol que son el pretratamiento, hidrólisis enzimática, fermentación y destilación.

2.4.1.1 Pretratamiento

El pretratamiento es una etapa crucial cuando se emplean catalizadores enzimáticos. Este tratamiento debe ser capaz de disociar el revestimiento que la lignina y la hemicelulosa forman alrededor de la celulosa con el fin de aumentar la accesibilidad de ésta a las enzimas. Debe alterar las características estructurales de la celulosa, tales como la cristalinidad o el grado de polimerización, y provocar la solubilización y/o redistribución de la lignina. Durante las últimas décadas se han sugerido diversas tecnologías de pretratamiento. Así, se pueden clasificar los pretratamientos en biológicos, físicos, químicos y fisicoquímicos. Desde el punto de vista económico pretratamientos como molienda, ozonólisis y biológicos en general no parecen adecuados por sus costes económicos. Por otro lado, la explosión por vapor, el tratamiento con agua caliente en fase líquida y con ácido diluido sí que están considerados con potencial para ser implementados a escala comercial.

Como resultado de esta etapa se obtiene una fracción sólida, rica en celulosa y lignina, y una fracción líquida, rica en azúcares hemicelulósicos y productos inhibidores. La fracción sólida debe lavarse para reducir la cantidad de compuestos tóxicos, lo que implica también una pérdida de azúcares solubles retenidos en esta fracción.

2.4.1.1.1 Pretratamiento Biológico

El pretratamiento biológico emplea principalmente microorganismos con la propiedad de generar maquinaria enzimática que pueda hidrolizar los polímeros constituyentes de la materia prima. Estos microorganismos son los hongos marrones, blancos y de pudrición blanda que degradan la lignina y la hemicelulosa y muy poco de celulosa [11]. Sin embargo, el principal inconveniente es que la tasa de hidrólisis es demasiado lenta [12].

2.4.1.1.2 Pretratamiento Mecánico

El pretratamiento mecánico, se puede realizar mediante: trituración mecánica, molienda comprimida, extrusión, y radiación de alta energía.

- ✓ *Trituración mecánica:* Éste consiste en una molienda que reduce la cristalinidad de la celulosa, aumenta la superficie específica y densidad aparente además de facilitar la hidrólisis posterior [13]. Su inconveniente es el alto consumo energético, que dependerá del tamaño final de la partícula al que se reduzca el material y del tipo de material a utilizar [14].

- ✓ Molienda comprimida: La molienda se realiza con un dispositivo sometido a sobrepresión, el material obtenido por este modo es más homogéneo que con la trituración mecánica, además de realizarse en un tiempo más corto.
- ✓ Extrusión: Dentro este proceso, la biomasa se calienta, se mezcla y se corta produciéndose cambios físicos y químicos en el material durante el paso por la extrusora. La velocidad del tornillo y la temperatura del tambor de la extrusora rompen la estructura del material lignocelulósico.
- ✓ Radiación de alta energía: En el material de entrada se rompen los enlaces beta glucósidos y los enlaces entre la celulosa y la lignina. Este tratamiento es de difícil aplicación al necesitar instalaciones complejas y de alto coste.

2.4.1.1.3 Pretratamiento Químico

El pretratamiento químico se presenta en tres tipos como ser la oxidación húmeda, la ozonólisis, y el tratamiento con organosolventes.

- ✓ Oxidación húmeda: La biomasa se somete a altas temperaturas (160 – 180 °C) bajo la acción del agua en presencia de oxígeno. La solubilización de hemicelulosas suele ser más alto que en otros pretratamientos, y la celulosa presenta un alto grado de desestructuración, aumentando el rendimiento de la hidrólisis posterior [15].
- ✓ Ozonólisis: Es un pretratamiento con ozono, que básicamente actúa como deslignificador provocando que la hemicelulosa sea atacada ligeramente y la celulosa apenas se vea afectada. No genera subproductos tóxicos y se elimina fácilmente, pero requiere grandes cantidades de ozono, haciendo el proceso más caro [16].
- ✓ Tratamiento con organosolventes: Se realiza con la mezcla de solventes orgánicos o acuosos junto con un catalizador para llevar a cabo el tratamiento [17].

2.4.1.1.4 Pretratamiento Fisicoquímico

En este tipo de pretratamiento existen dos metodologías que son la explosión por vapor con amoníaco (AFEX) y la percolación reciclada de amonio (ARP).

- ✓ Explosión de vapor con amoníaco (AFEX): En este proceso la biomasa es impregnada con amoníaco líquido, a una temperatura cercana a los 90°C durante 30 min aproximadamente. Para luego despresurizarla repentinamente. Este tratamiento modifica las características estructurales de la lignina, favoreciendo el acceso de las enzimas celulolíticas y polimeriza las hemicelulosas [18].

- ✓ Percolación reciclada de amoníaco (ARP): Este tratamiento se basa en una disolución de amoníaco en agua entre el 5 – 15% en peso, que se hace pasar a través de la biomasa en el rango de temperaturas entre 150 – 180°C. El amoníaco acuoso actúa despolimerizando la lignina y rompiendo sus enlaces con los carbohidratos [18].

Ambos tratamientos AFEX y ARP, son recomendables para maderas duras y residuos agrícolas, pero son menos eficientes para residuos orgánicos [19]

2.4.1.1.5 Pretratamiento Térmico

Para el pretratamiento térmico se tienen cuatro opciones: explosión por vapor, pretratamiento con agua caliente en fase líquida (PACL), pretratamiento con microondas y pirolisis.

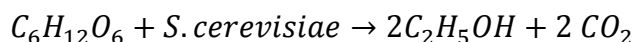
- ✓ Explosión por vapor: Este proceso combina altas temperaturas (180 – 240 °C) y presiones, junto con una brusca despresurización posterior, provocando la disgregación y ruptura de las fibras, despolimerización y rotura de enlaces. Como resultado se obtiene un producto fibroso cuya celulosa es más accesible a la hidrólisis.
- ✓ Pretratamiento con agua caliente en fase líquida (PACL): El tratamiento se realiza directamente con agua caliente (160 – 240 °C) sobre la biomasa durante unos 45 minutos. Se solubiliza parte de la hemicelulosa de la celulosa, haciéndola más accesible. Adicionalmente, si se realiza un buen control del pH con valores comprendidos entre 4 y 7, se reduce la formación de inhibidores.
- ✓ Pretratamiento con microondas: Por la acción de las microondas sobre el material de entrada, se provoca la liberación de los grupos acetilos de las hemicelulosas.
- ✓ Pirólisis: El fin de este procedimiento es la descomposición de la materia por la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Las temperaturas de operación se encuentran entre 300 y 900°C.

2.4.1.2 Hidrólisis Enzimática

Es la etapa limitante del proceso de producción de bioetanol. El pretratamiento permite obtener un material insoluble formado principalmente por celulosa y lignina. El objetivo de esta etapa es romper las cadenas de celulosa en monómeros de glucosa mediante la acción de enzimas, celulasas. La principal dificultad de esta etapa está relacionada con la baja actividad de las enzimas.

2.4.1.3 Fermentación

En esta etapa, los azúcares producidos durante la hidrólisis enzimática son fermentados produciendo etanol y CO₂ [8]. El microorganismo más empleado a nivel industrial en este proceso de fermentación alcohólica es la levadura *Sacharomyces cerevisiae*, con un rendimiento de etanol cercano al teórico. La reacción de fermentación es la siguiente [20].



Como gran limitación documentada es que no es capaz de fermentar azúcares como la xilosa que se producen a partir de materiales lignocelulósicos.

2.4.1.4 Destilación

La destilación permite separar el etanol del agua, siendo el etanol más volátil que el agua, ya que su presión de vapor es menor, considerando que un par de sustancias dado no tengan presiones de vapor idénticas en todo el intervalo de temperaturas, pueden separarse por destilación [20]. Este proceso de destilación se puede realizar en tres etapas: Obtención de etanol crudo (45%), Rectificación a (96%) y Deshidratación a (99,9%) [21].

2.4.2 Azúcares totales y reductores

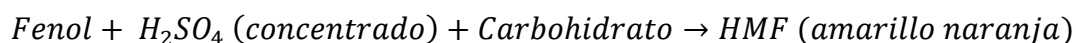
Los azúcares totales son moléculas formadas por carbono, hidrógeno y oxígeno, se presentan como monosacáridos (azúcares simples), oligosacáridos (dos a diez unidades de monosacáridos) y polisacáridos (glúcidos poliméricos más grandes).

El azúcar reductor es aquel que posee un grupo aldehído, cetona, hemiacetal o hemicetal que se puede reducir (reductor porque el azúcar reduce al agente oxidante), si carece de estos grupos se considera un azúcar no reductor [22]. Los monosacáridos existen principalmente en forma cíclica, pero debido a que en solución acuosa están en equilibrio con la forma de cadena abierta, el grupo carbonilo presente en ellos podrá dar positiva varias de las pruebas para el reconocimiento de aldehídos y cetonas por lo que se denominaría azúcar reductor (sólo las estructuras abiertas son responsables de su actividad reductora) [23]. Estos azúcares reductores a comparación de los totales permiten estimar la cantidad de azúcares sencillos directamente fermentables (glucosa y fructuosa), mientras que los azúcares totales incluyen tanto a los reductores como a otros compuestos que no son directamente fermentables por la mayor parte de los microorganismos como la sacarosa, para convertirse en azúcares fermentables necesitarían un pretratamiento de hidrólisis [19].

2.4.2.1 Determinación de Azúcares

El método Fenol – Sulfúrico es una de las metodologías para cuantificar los azúcares totales, ya que permite medir la concentración de carbohidratos solubles por espectrofotometría a partir de las reacciones de color, esta técnica depende de la deshidratación de sacáridos derivados de hidrolizados a furfural que transcurre en el proceso de la reacción. Los derivados del furfural con las formas del fenol coloreado absorbe la luz en el rango visible a una longitud de onda de 492nm [24].

La reacción que se produce es la siguiente:



Donde:

HMF: Hidromexil furfural o metil furfural

Con esta reacción básicamente se forman derivados del furfural, y el 5-hidroximetilfurfural (HMF), el cual es de gran importancia como precursor de otras biomoléculas útiles en la industria alimentaria y energética. En el caso de pentosas, se produce una deshidratación a furfural y en las hexosas a HMF. La presencia del fenol y su interacción con el HMF facilita la formación de complejos que permiten la coloración de la disolución y en consecuencia facilitan la cuantificación de los carbohidratos a través de la espectrofotometría [25].

2.5 Bioetanol y las Emisiones de CO₂

A nivel mundial, la introducción de la mezcla gasolina/alcohol ha tenido un impacto inmediato en la calidad del aire de las grandes ciudades. Las emisiones de CO₂ se reducen dado que la gasolina no es el único combustible utilizado [5]. En 1980, las emisiones de CO₂ eran superiores a 50 g/km y a partir de 1955 se han ido reduciendo a menos de 5.8 g/km. Sin embargo, una de las desventajas del uso del etanol puro es el aumento en la emisión de aldehídos cuando se compara con la gasolina o con la mezcla gasolina/etanol. Al continuar aumentando el porcentaje de etanol en la mezcla de combustible, se ha mantenido como constante una nítida disminución en las emisiones de CO₂ e hidrocarburos, mientras que las emisiones de NO_x con respecto a la gasolina pura, han aumentado con la cantidad de alcohol como se puede apreciar en la siguiente tabla.

Tabla 4. Emisiones del etanol combustible [5]

Etanol [%]	Emisiones [gramos/kilómetro]			
	CO₂	CO	HC	NO_x
0	168,8	33,2	4,1	1,4
5	169,1	32,3	4,2	1,4
10	176,5	28,4	4,0	1,6
15	180,6	25,1	4,1	1,6
20	185,6	20,4	4,0	1,7
25	185,9	17,3	3,9	1,8
30	188,0	13,5	3,8	1,6

La Tabla 4 muestra las emisiones según porcentaje de presencia de etanol en la mezcla, donde en proporciones mayores al 25%, las emisiones de CO disminuyen al igual que el HC.

3.1 Producción Mundial del Etanol

La industria del bioetanol ha contribuido de manera importante en el desarrollo de las energías renovables. Los precios elevados de las materias primas, básicamente maíz y azúcar, junto con el retraso en el desarrollo e investigación de biocombustibles más avanzados, han permitido llevar a cabo un debate abierto sobre “alimentos o combustibles”. Otro dato importante a resaltar que ha perjudicado el desarrollo de esta industria es la caída del precio del petróleo, que hace menos atractivo el mercado del bioetanol como producto sustituto de la gasolina debido a sus costes de producción. A pesar de todo, debido a la presión sobre la reducción de emisiones contaminantes procedentes de los combustibles, muchos países han implementado programas para el uso complementario de etanol en la gasolina. Como resultado, la producción de bioetanol se ha ido incrementando en los últimos años. La producción de bioetanol en los años 2007 y 2016 se incluyen en la siguiente tabla.

Tabla 5. Producción mundial de etanol [26]

País	2007 [millones de galones]	2016 [millones de galones]
Estados Unidos	6.498,6	15.329,0
Brasil	5.019,2	7.295,0
Unión Europea	570,3	1.377,0
China	486,0	845,0
Canadá	211,3	436,0
Tailandia	79,2	322,0
Argentina		264,0
India	52,8	225,0
Resto del Mundo	179,0	490,0
Total	13.096,4	26.583,0

Según la Tabla 5, la producción de bioetanol ha aumentado notablemente porque muchos países buscan reducir las importaciones de petróleo, impulsar las economías rurales y mejorar la calidad del aire. Estos programas han permitido que la producción haya alcanzado 26.583 millones de galones en el año 2016, aumentando la producción del 2007 que era de 13.096 millones de galones [26], con Estados Unidos y Brasil como principales productores. En promedio, el 73% del bioetanol producido en todo el mundo corresponde al bioetanol utilizado como combustible, el 17% al bioetanol para bebidas y el 10% restante al bioetanol para usos industriales [27].

3.2 Producción de Etanol en Europa

En el caso de Europa, la producción del bioetanol se ha visto beneficiada en los últimos años por los bajos precios de las materias primas y las medidas restrictivas aplicadas a las importaciones de bioetanol. Como resultado, la producción de bioetanol de la Unión Europea aumentó a 5.300 millones de litros, reduciéndose en el último año debido a problemas financieros dentro del sector. La producción de bioetanol entre los años 2011 al 2018, los dos últimos corresponden a estimaciones basadas en los objetivos de utilización para 2020, se incluyen en la Tabla 6.

Tabla 6. Producción en la Unión Europea de bioetanol [28]

País UE	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Francia	846	829	995	1.018	1.039	1.040	1.040	1.040
Alemania	730	776	851	920	937	935	950	950
Reino Unido	89	215	278	329	538	660	815	885
Hungría	190	291	392	456	589	590	590	595
Bélgica	400	410	451	557	557	570	570	570
Holanda	275	451	524	520	563	445	530	565
España	464	381	442	455	494	328	280	280
Polonia	174	218	242	181	220	240	255	265
Austria	216	216	223	230	223	230	230	230
Total	4.392	4.658	5.000	5.253	5.316	5.165	5.340	5.380

Desde el 1 de enero de 2015, Alemania cambió sus mandatos de biocombustibles de energía a gas de efecto invernadero (GEI). El 1 de enero de 2017, el mandato aumentó de 3.5 a 4% de ahorro de GEI. Se espera que esto genere un pequeño aumento en el uso de biocombustibles, en particular en la producción e importación de bioetanol. En el Reino Unido, la producción está aumentando únicamente debido al mayor uso de la capacidad existente de dos plantas. En Hungría, tanto la capacidad como la producción se expandieron significativamente durante los últimos cinco años. Sin embargo la producción húngara de bioetanol se basa totalmente en el maíz y alrededor del 80% de la producción de bioetanol se exporta.

Respecto a la producción de bioetanol de segunda generación, las inversiones aún no están previstas. En Polonia, la capacidad de producción de bioetanol es inferior al 30%. Se prevé que el aumento de la demanda interna dará lugar a un mayor uso de esta capacidad. La producción en Francia, Bélgica y Austria se estabilizó y se espera que permanezca estable este y el próximo

año. En el caso de España, el Plan de Energías Renovables (PER) para el período 2011-2020 establece que el uso de biocarburantes en el 2020 sea del 8,5% [1].

3.3 Comercio Internacional

Las importaciones de etanol como combustible a nivel mundial se han ido incrementando debido a la creciente demanda de combustibles. El etanol producido a gran escala en la actualidad es de primera generación a partir de los granos de maíz y caña de azúcar. Sin embargo, las importaciones de etanol en la Unión Europea han ido disminuyendo en los últimos años, ello en parte debido al aumento de la capacidad productiva en el continente. El comportamiento de las importaciones se presenta en el siguiente gráfico.

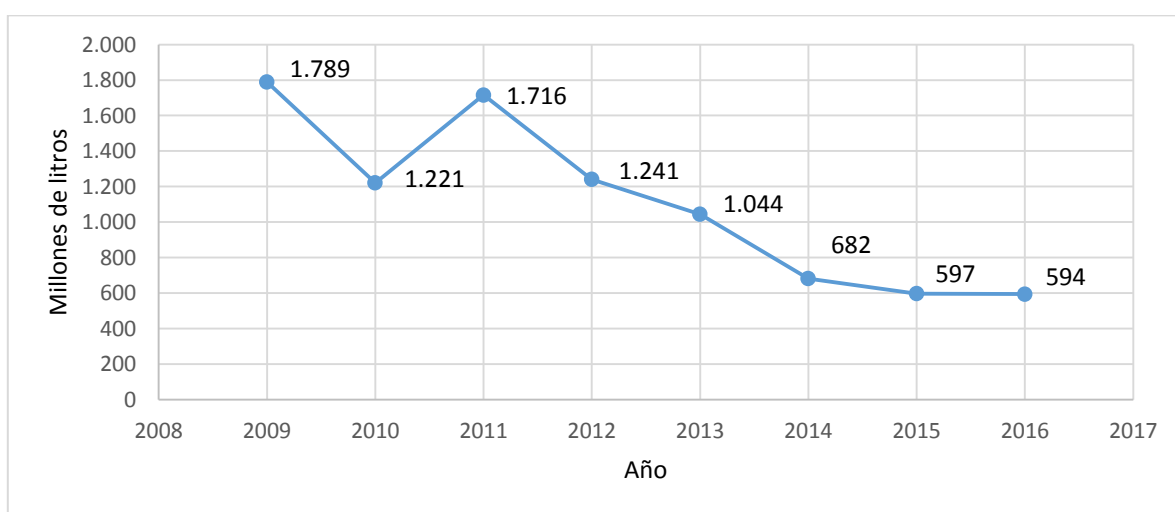


Gráfico 1. Importaciones de Etanol en la UE expresado en millones de litros [29]

En el Gráfico 1 se aprecia una tendencia lineal decreciente de las importaciones de combustibles en los últimos 5 años, de estas cantidades importadas entre el año 2015 y 2016, las importaciones se redujeron mínimamente en 3 millones de litros, esto es debido a que las compras libres de impuestos en los combustibles se incrementaron de 370 a 442 millones de litros [29].

En España de acuerdo con el último comunicado estadístico de la CNMC, en 2016, la mayoría del bioetanol consumido en España se produjo internamente (90 %). Las exportaciones de bioetanol se producen principalmente a nivel de la UE. A continuación se presenta la tabla de las importaciones y exportaciones de bioetanol en España.

Tabla 7. Importaciones y Exportaciones de Bioetanol en España expresada en millones de litros [30]

Año	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Importaciones	265	198	165	109	100	97	25
Exportaciones	227	201	152	200	200	213	99

Según la *Tabla 7* se da una fuerte reducción de las exportaciones en el año 2016, ello debido a la interrupción de la producción de la planta “Babilafuente”. Uno de los factores que ocasionó este cierre fue el Real Decreto 1085/ 2015 de 4 de diciembre del 2015, de fomento de los biocombustibles. Debido a este Real Decreto las ventas de biocarburantes E-85 (15% de gasolina y 85% etanol), que es el producto que se comercializa en España disminuyó el 40% [31].

3.4 Precios

Los precios del Etanol comercial varían a lo largo del año, puesto que son de primera generación. Estos precios se presentan en el siguiente gráfico.

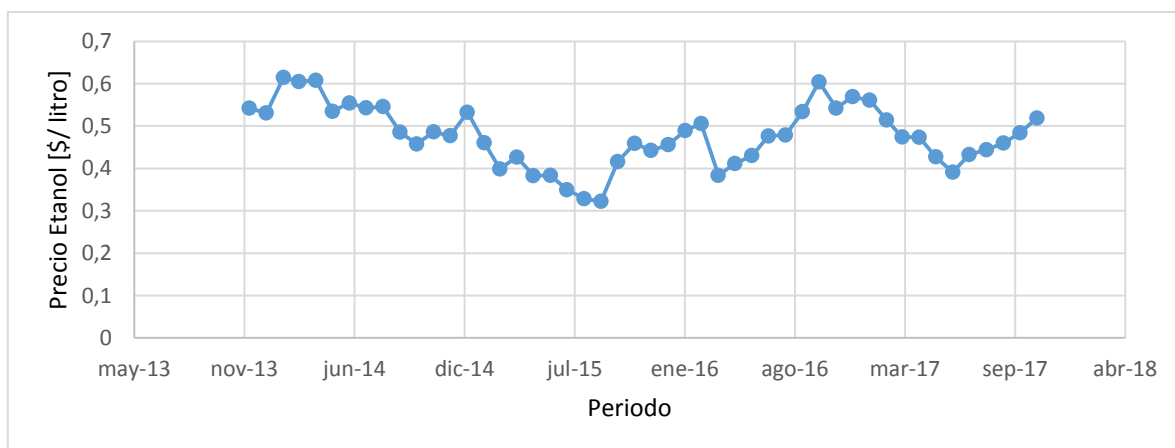


Gráfico 2. Comportamiento de los precios del Etanol expresado en dólares por litro [32]

La producción de bioetanol de la UE se ha estancado a partir del año 2015 por las políticas de promoción de uso de biocombustibles, sin embargo su consumo ha estado disminuyendo desde el año 2011.

Esta tendencia puede explicarse principalmente por el menor uso de gasolina y el ajuste de los mandatos nacionales de mezcla. La reducción de los precios de los combustibles fósiles no afectó el consumo de biocombustibles en los mercados que están regulados por mandatos,

además de que el consumo de biocombustibles es fijo. Sin embargo, la venta de las mezclas más altas de etanol ha sido afectada por los bajos precios de la gasolina.

3.5 Políticas Públicas de España en el Mercado del Etanol

Las políticas de biocombustibles en España para el mercado del bioetanol están impulsadas únicamente por mandato debido a la progresiva exención al impuesto de hidrocarburos en 2013.

El Real Decreto 1085/ 2015 “Decreto de fomento de biocarburantes y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero en el transporte”, eliminó los objetivos específicos para biodiesel y bioetanol en 2016 e incrementó ligeramente los objetivos de consumo para el período 2016-2020. El real decreto establece, para los años 2016 y 2017, un objetivo global anual obligatorio de consumo y venta de biocarburantes del 5%, y para los años 2018, 2019 y 2020, unos objetivos del 6%, 7% y 8,5% respectivamente, todos ellos en contenido energético.

El Real Decreto 1597/ 2011 traspuso las provisiones y criterios de sostenibilidad relacionados con el doble valor de algunos biocarburantes a efectos de su cómputo (RED) a la ley nacional. Sin embargo, a principios de 2013 el Gobierno de España introdujo un periodo de receso en su implementación. Dicho período de receso fue finalizado el 1 de enero de 2016 para entrar en un período transitorio. Durante este nuevo período, no se lleva a cabo la verificación bajo el Sistema Nacional. De acuerdo a lo expuesto en el Proyecto de Real Decreto sobre GEI de combustibles y energía en el transporte que modifica el Real Decreto 1597/ 2011 que se ha publicado para consulta pública, la fecha para la implementación final sería el 1 de enero de 2018.

La Resolución de 2 de abril de 2014 de la Secretaría de Estado de Energía emitió una lista de las materias primas aptas para el doble cómputo. Esta lista incluía aceites usados de origen animal o vegetal y algunas grasas animales. El “Proyecto de Real Decreto sobre GEI de combustibles y energía en el transporte que modifica el Real Decreto 1597/ 2011” añade un nuevo grupo en el que se incluyen: algas, bacterias, FORSU, residuos industriales, residuos agroforestales y otros materiales celulósicos y lignocelulósicos, combustibles renovables líquidos y gaseosos de origen no renovable.

El 5 octubre de 2015, la Directiva 1513/ 2015 introdujo de manera oficial un límite del 7% (contenido energético) para los biocombustibles producidos a partir de alimentos, limitando así el consumo de biocombustibles de primera generación o convencionales dentro del objetivo más amplio de 10% para biocombustibles indicado por el RED para 2020 [33].

La eliminación gradual de los objetivos específicos puede desembocar en mayores reducciones de las oportunidades de mercado para los productores de bioetanol. La mayor parte de los factores existentes crean mejores oportunidades para el sector del biodiesel que para el sector del bioetanol.

3.6 Competidores en el Mercado Interno del Etanol

En cuanto a la producción del bioetanol en España, hasta el año pasado este estuvo liderado por dos grandes empresas de ingeniería y energías renovables: Abengoa que era propietaria de tres plantas con grano como materia prima y Acciona de una basada en alcohol de vino. Abengoa para evitar la bancarrota vendió sus activos no estratégicos, entre los que se incluía la unidad de negocio de biocombustibles de primera generación el año 2015. Y el 20 de marzo de 2017 anunciaba la venta de sus plantas de bioetanol en España al gestor de fondos Trilantic Europe. A continuación se presenta la tabla resumen de las características de las plantas de bioetanol comerciales en España.

Tabla 8. Plantas de Bioetanol Comerciales en España [30]

Nombre de la Planta	Ubicación	Compañía	Capacidad de Producción (Millones de litros)	Consumo de Granos (toneladas métricas)	Puesta en Marcha
Ecocarburantes Españoles	Cartagena (Murcia)	Abengoa (95%) IDAE (5%)	100	300.000	2000
Bioetanol Galicia	Texeiro (La Coruña)	Abengoa (90%) XES Galicia (10%)	145	340.000	2002
Biocarburantes Castilla y León	Babilafuente (Salamanca)	Abengoa	205	585.000	2006
			31 (Proyecto piloto)	25.000 (Residuos Sólidos Urbanos)	2013
Bioetanol de la Mancha	Alcazar de San Juan (Ciudad Real)	Inversiones Acciona - Uriel	43	Ninguna. Opera con alcohol de vino	2006

Según la *Tabla 8* se tienen cuatro plantas de producción de bioetanol en España, de las cuales la de “Bioetanol de la Mancha” opera con alcohol de vino y la de “Biocarburantes Castilla y León” es una planta piloto de bioetanol de segunda generación que opera con residuos sólidos urbanos, esta última fue inicialmente concebida para tratar paja de cebada y trigo pero en el año 2013 se adaptó para probar una tecnología “Residuos a biocombustibles”.

3.7 Dinámica del Mercado Español del Etanol como Combustible

Gracias al mandato español de objetivo de mezcla de biocombustible específico para el etanol en el año 2013, el consumo y producción de este fueron impulsados de modo que las importaciones de mercados externos se redujeron y el autoabastecimiento de este biocombustible se incrementó. Sin embargo, este mandato finalizó el año 2016, desde entonces, su consumo ha sido sostenido por el mercado, quedando a efectos de la competitividad de precios del mercado, además de la dependencia de los límites de mezcla volumétrica observados por las compañías petroleras [30].

Un dato a resaltar, efecto de la conclusión de este mandato es el cierre de producción de la empresa “Abengoa” en Marzo del 2016, esto se reflejó en la disminución de la producción nacional. Este hecho, sin embargo, está abriendo oportunidades para la importación de este combustible.

Según Bickford [30], España cuenta con cuatro plantas de etanol, con una producción combinada de 494 millones de litros (130,5 millones de galones). Su funcionamiento cayó al 66% de su capacidad el pasado año. La principal materia prima para la producción de etanol en España es el maíz, seguido por trigo y alcohol de vino.

3.8 Materiales y Métodos

En el presente trabajo se seleccionaron residuos de cáscara de naranja procedentes de las máquinas extractoras de jugo de supermercados. Los residuos fueron deslignificados mediante trituración y centrifugados para determinar su contenido de azúcares. Las muestras fueron almacenadas en un frigorífico entre 2 – 6°C, como paso previo a los análisis a realizar.

Este procedimiento se realizó en función de tres variables de estudio: Concentración de la muestra, temperatura y tiempo de contacto con el agua.

3.8.1 Caracterización del Sustrato

De acuerdo con la bibliografía revisada [17], [19] y [34], en España la naranja se encuentra disponible la mayor parte del año con excepción de los meses de verano. La fibra de naranja se encuentra constituida por un 18% de hemicelulosa, 12% de celulosa y un 1,7% de lignina. Son azúcares complejos que requieren de una hidrólisis para poder ser fermentados [19].

3.8.2 Determinación de la Cantidad de Azúcares

Con la finalidad de determinar la cantidad de azúcares fermentables para la producción de bioetanol, se determinó la cantidad de azúcares totales en las muestras considerando las tres variables en análisis, para ello se optó por el método del Fenol – Sulfúrico desarrollado por DuBois en 1956 [35], citado por Lopez – Legarda [25].

El método de análisis se basa en la determinación espectrofotométrica de la cantidad de azúcares presentes en una disolución acuosa. Esta medida requiere del calibrado previo de la señal del equipo a utilizar. Como disolución de calibrado se utilizó una disolución de concentración conocida de glucosa [6]. La curva de calibrado se determinó a partir de 1 cm³ de disolución de glucosa de concentración conocida a la que se añadió 0,5 cm³ de fenol y 2,5 cm³ de H₂SO₄ al 96%. A continuación, se agitó rápidamente, y se dejó reposar durante 30 minutos hasta su enfriado a Temperatura ambiente para finalmente medir su absorbancia en un espectrofotómetro V-100D P/SELECTA a una longitud de onda de 492nm [19].

Para realizar este análisis, se prepararon seis muestras de calibrado, fijando la muestra en “blanco” con agua desionizada. Dado que las muestras de calibrado se usan en el momento, para intervalos de tiempo mayores a ocho horas se repetía el calibrado del equipo.

La disolución de glucosa para el calibrado se preparó con 108,6 mg de glucosa que se disolvió en 1 dm³ de agua desionizada, resultando una concentración de 108,6 (mg/dm³). La disolución resultante de glucosa en seis distintos volúmenes de 0, 5, 10, 15, 20 y 25 cm³ respectivamente, se disolvió en 25 cm³ de agua desionizada, obteniendo así las seis muestras de calibrado como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Concentración de las muestras de glucosa

No	Concentración muestra glucosa (mg/dm ³)
1	0
2	21,72
3	43,44
4	65,16
5	86,88
6	108,6

En cuanto a la coloración de las muestras, esta fue mayor a medida de que aumentaba la concentración de glucosa, como se puede apreciar en la siguiente ilustración.

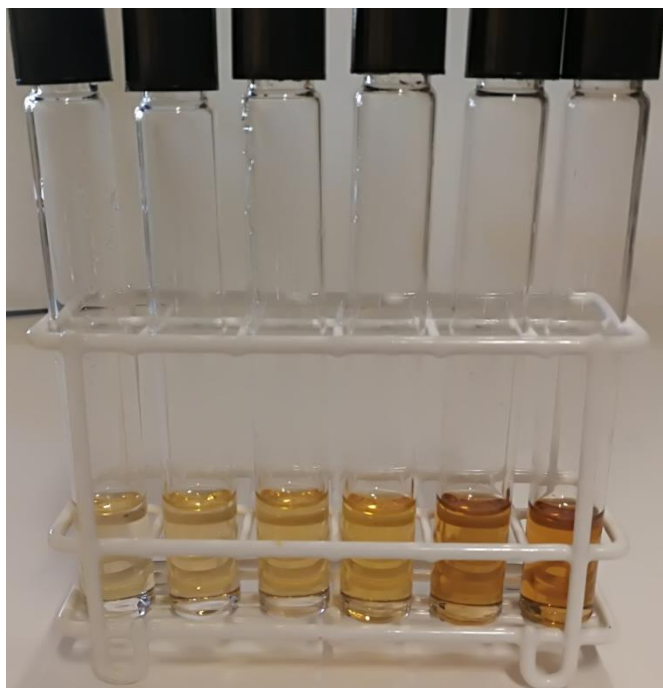


Ilustración 1 Muestras de Glucosa por el Método de Fenol – Sulfúrico

Las disoluciones preparadas para el calibrado del espectrofotómetro se muestran en la Ilustración 1. De los valores de absorbancia medidos en el espectrofotómetro V-1100D PSELECTA 325-1000nm, se calculó la concentración de glucosa en la muestra del concentrado de cáscara de naranja.

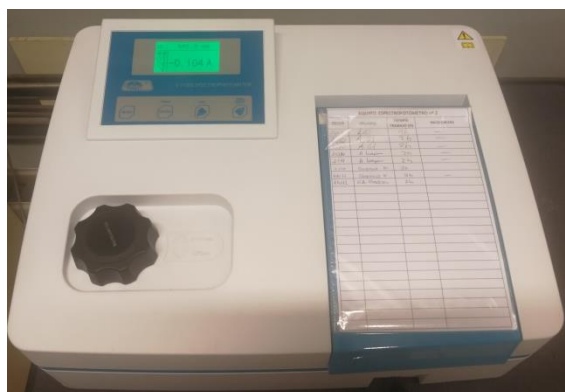


Ilustración 2 Espectrofotómetro V-1100D PSELECTA 325-1000nm

Inicialmente se trabajó con seis muestras de glucosa. A partir del quinto dato no se podía apreciar un comportamiento lineal, por lo que se consideraron sólo los primeros cuatro puntos

para determinar la ecuación de cálculo de concentraciones de glucosa. A continuación se muestra la curva de calibrado utilizada para el apartado 4.1.

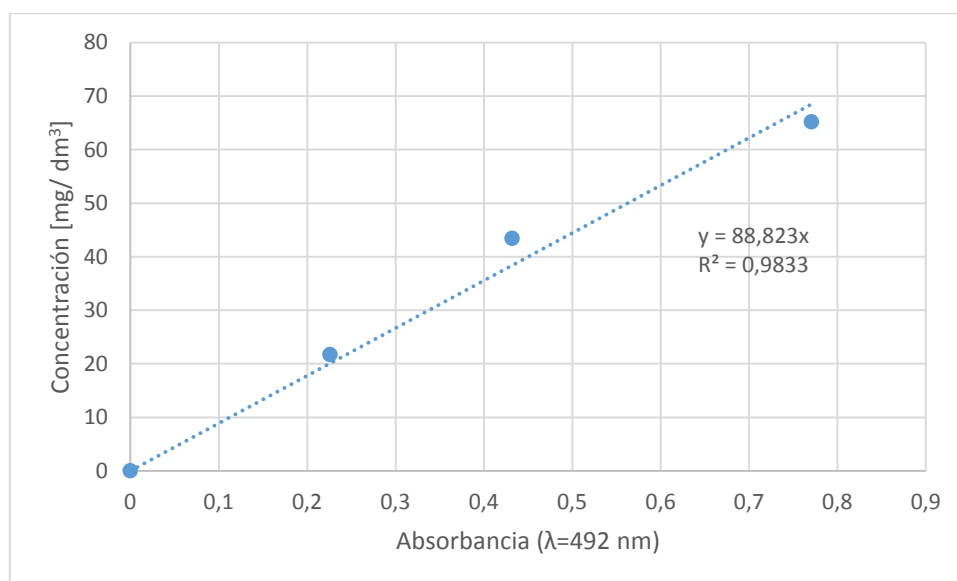


Gráfico 3. Curva de calibrado 1 para cuantificar la cantidad de azúcares totales, realizada con patrones de glucosa desde 20 a 80 (mg/ dm³) y medida en espectrofotómetro a 492nm.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Efecto de la Concentración de la Muestra en la Cantidad de Azúcar Extraído

Para determinar la cantidad de azúcares totales en las muestras, se aplicó la metodología Fenol – Sulfúrico descrita en el apartado 2.4.2.1

Se consideró como variable la concentración de las muestras, siendo constantes la temperatura de operación y el tiempo de procesamiento. Se utilizaron cuatro muestras para el calibrado, como se mencionó en el apartado 3.8.2. Después de medir la absorbancia en las muestras de glucosa, se procedió al análisis de los datos mostrados en el Gráfico 3, del cual se obtuvo la siguiente ecuación de correspondencia.

$$C_{Glucosa} = 88,823 * Abs \quad (4.1)$$

Donde:

$C_{Glucosa}$: Concentración de glucosa (mg/ dm³)

Abs : Absorbancia (unidades)

En el caso de la cáscara de naranja, las cuatro muestras se prepararon a partir de 2,71; 4,67; 6,46 y 8,84 gramos de cáscara de naranja respectivamente, que fueron deslignificadas con su triturado en 200 cm³ de agua desionizada durante 4 minutos a 900 rpm de velocidad, para posteriormente separar la disolución de sólido mediante centrifugación en una centrifugadora HERMLE modelo 2300 con velocidad de 8000 rpm un tiempo de 15 minutos.



Ilustración 3 centrifugadora HERMLE modelo 2300

Finalmente $0,2 \text{ cm}^3$ de la disolución obtenida se diluyó en 25 cm^3 de agua desionizada para posteriormente preparar las disoluciones de la metodología Fenol – Sulfúrico.

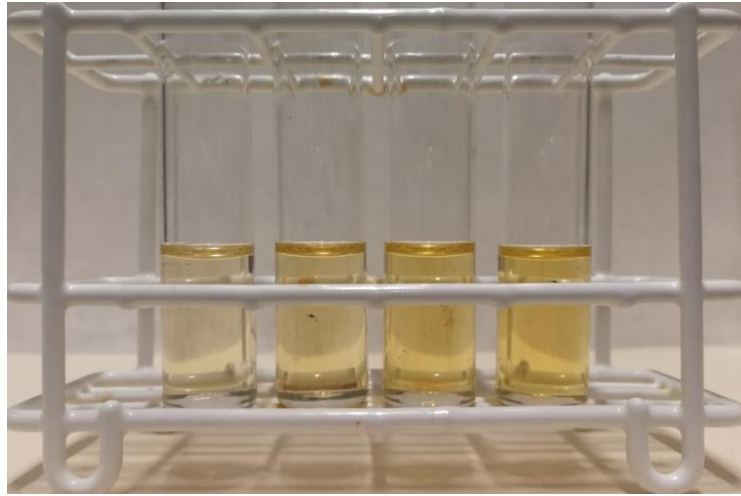


Ilustración 4 Muestras de cáscara de naranja por el Método de Fenol – Sulfúrico

A partir de la ecuación 4.1, se determinó la cantidad de glucosa para las cuatro muestras de cáscara de naranja utilizando la siguiente ecuación:

$$m_{Glucosa_i} = C_{Glucosa} * V_{muestra} \quad (4.2)$$

Donde:

$m_{Glucosa_i}$: Masa de glucosa en la muestra de cáscara de naranja i (mg)

$V_{muestra}$: Volumen muestra para el método Fenol – Sulfúrico = $1 \text{ (cm}^3\text{)}$

Dado que se usaron cuatro masas distintas preparando disoluciones diluidas en 200 cm^3 de agua desionizada y además luego se diluyó $0,2 \text{ cm}^3$ de estas disoluciones en 25 cm^3 de agua, el cálculo de la masa de naranja viene dada por la siguiente ecuación:

$$m_{Naranja_i} = \frac{V_{Solución} * m_{muestra_naranja_o_i}}{V_{agua_inicial}} * \frac{V_{muestra}}{V_{agua_dilución}} \quad (4.3)$$

Donde:

$m_{Naranja_i}$: Masa de cáscara de naranja en la muestra i (mg)

$V_{Solución}$: Volumen disolución inicial de cáscara de naranja = $0,2 \text{ (cm}^3\text{)}$

$m_{muestra_naranja_o_i}$: Masa inicial de cáscara de naranja i (mg)

$V_{agua_inicial}$: Volumen inicial de agua desionizada = $200 \text{ (cm}^3\text{)}$

$V_{agua_dilución}$: Volumen de agua en la dilución de la muestra de cáscara de naranja = $25 \text{ (cm}^3\text{)}$

Tabla 10. Contenido de Glucosa según Concentraciones de Cáscara de Naranja

Número de Muestra	Absorbancia ($\lambda = 492\text{nm}$)	Concentración glucosa (mg/dm^3)	Masa glucosa (mg)	Masa de naranja (mg)	Rendimiento de azúcares (%)
1	0,16	13,95	0,01	0,11	13
2	0,18	15,54	0,02	0,19	8
3	0,40	35,09	0,04	0,26	14
4	0,43	38,28	0,04	0,35	11

Los cálculos de la Tabla 10 se realizaron con las ecuaciones 4.2 y 4.3 mencionadas, de la que se puede apreciar que el rendimiento en la producción de azúcares es del 11,5% en promedio, es decir, se obtienen 11,5 mg de glucosa por cada 100 mg de cáscara de naranja. Este rendimiento se puede apreciar en el siguiente gráfico de relación de masa de glucosa y masa de cáscara de naranja. También se puede concluir, que no existe un gran efecto en la cantidad de cáscara utilizada y el % de azúcar extraído.

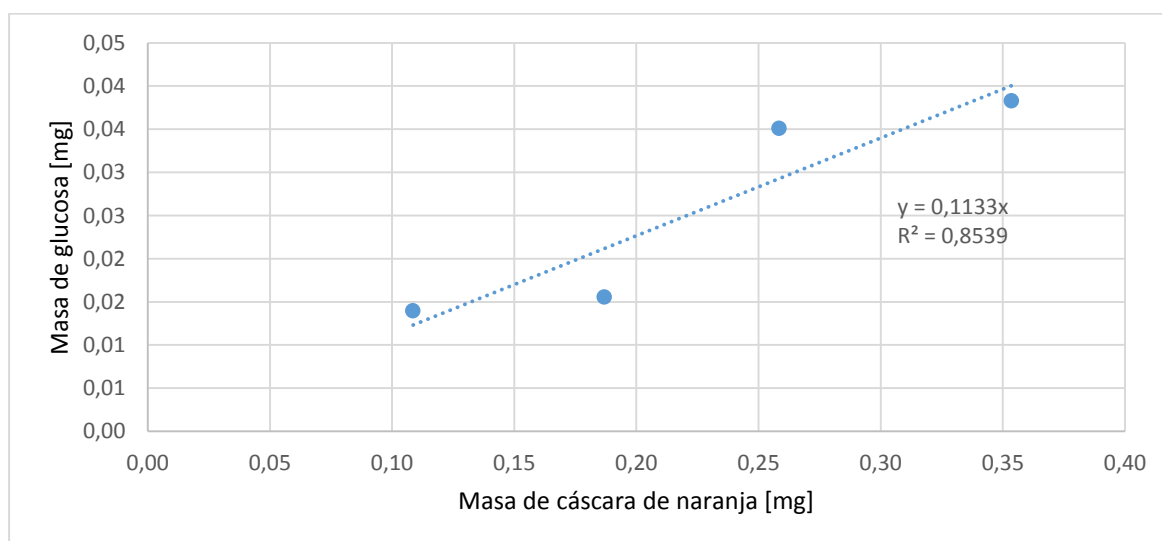


Gráfico 4. Curva de Cuantificación de Azúcares a partir de la Cáscara de Naranja

Según el Gráfico 4 se obtiene la siguiente ecuación de relacionamiento entre la masa de glucosa y masa de cáscara de naranja.

$$masa_{Glucosa} = 0,1133 * masa_{cn}$$

$masa_{Glucosa}$: Masa de glucosa producida a partir de la cáscara de naranja (mg)

$masa_{cn}$: Masa de cáscara de naranja (mg)

4.2 Efecto de la Temperatura en la Cantidad de Azúcar Extraído

En este apartado se consideraron tres temperaturas para cuatro muestras distintas de cáscara de naranja. Los valores de concentración son parecidos a los del apartado 4.1. La curva de calibrado considerada en este apartado considera cinco puntos como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 11. Datos para el calibrado del espectrofotómetro

No	Absorbancia ($\lambda=492\text{nm}$)	Concentración glucosa (ppm)
1	0	0
2	0,141	21,72
3	0,433	43,44
4	0,898	65,16
5	0,979	86,88

La representación de los puntos presentados en la Tabla 11 se incluye a continuación, así como la ecuación de calibrado correspondiente.

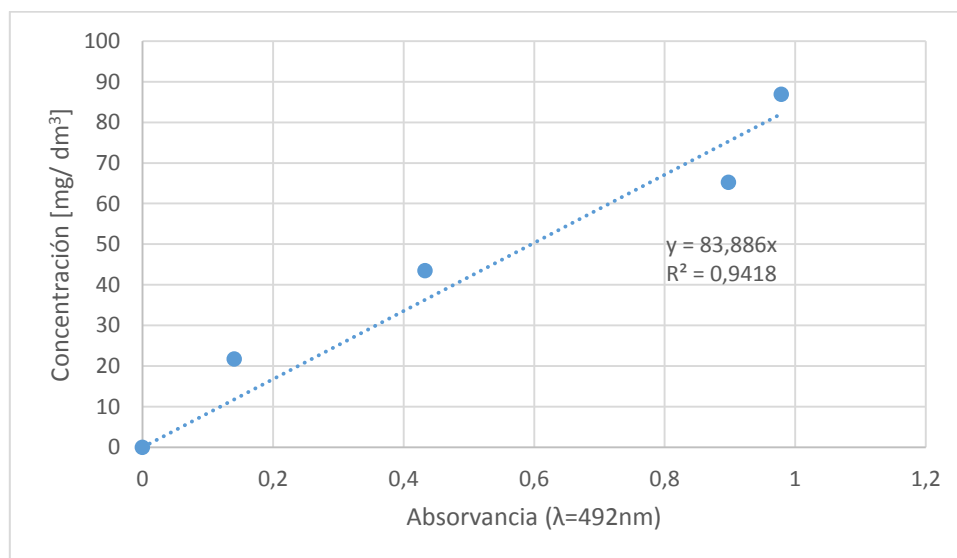


Gráfico 5. Curva de calibrado 2 para cuantificar la cantidad de azúcares, realizada con patrones de glucosa desde 20 a 100 (mg/dm^3) y medida en espectrofotómetro a 492nm.

$$C_{Glucosa} = 83.886 * Abs \quad (4.4)$$

Las cáscaras de naranja, al igual que en el apartado 4.1, pasaron por la etapa de deslignificación y triturado. Antes de centrifugarse las muestras se calentaron en un equipo “Shaking Water Bath SBS40” con una agitación de 150 rpm. Las temperaturas de trabajo fueron

de 23°C (Temperatura ambiente), 35°C y 40°C. Finalmente 0,2 cm³ de la disolución obtenida se diluyó en 25 cm³ de agua desionizada para preparar las disoluciones de la metodología Fenol – Sulfúrico.



Ilustración 5 Shaking Water Bath SBS40

A partir de la ecuación 4.4, se determinó la concentración de glucosa para las cuatro muestras de cáscara de naranja a las tres temperaturas. A partir de las ecuaciones 4.2 y 4.3, se procedió al cálculo de las masas de glucosa y masas de cáscara de naranja. Estos resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 12. Datos obtenidos a partir de la concentración de glucosa a 23, 35 y 40°C

No	Masa de naranja (mg)	Masa de glucosa (mg)		
		23°C	35°C	40°C
1	0,110	0,024	0,020	0,015
2	0,186	0,032	0,030	0,026
3	0,259	0,044	0,042	0,039
4	0,354	0,088	0,083	0,075

Los datos presentados en la Tabla 12 para las cuatro muestras de análisis en principio muestran una tendencia negativa en relación a la temperatura, es decir, que a mayor temperatura la cantidad de azúcar extraído se reduce, este resultado se puede apreciar en el siguiente gráfico.

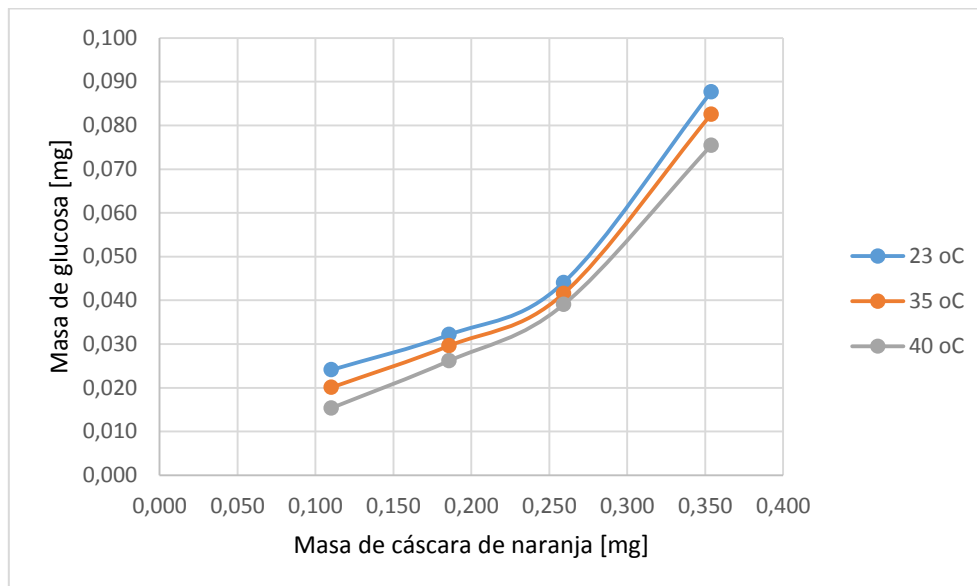


Gráfico 6. Curva de masa de glucosa en relación a la masa de cáscara de naranja para distintas temperaturas

Respecto al rendimiento de obtención de azúcares, estos se obtuvieron para las tres temperaturas en análisis como se presenta a continuación.

Tabla 13. Rendimiento de producción de glucosa a partir de la cáscara de naranja para tres temperaturas

No	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
1	23	21
2	35	20
3	40	18

Según la Tabla 13 el mayor rendimiento de producción de azúcares se da a temperatura ambiente de 23°C con un valor del 21%, es decir, se obtienen 21 mg de glucosa por cada 100 mg de cáscara de naranja. Este resultado es debido a que se utilizó muestras en “fresco”, sin un tiempo de almacenamiento previo en refrigerador.

4.3 Efecto del Tiempo de Contacto en la Cantidad de Azúcar Extraído

La determinación de azúcares variando el tiempo de contacto se realizó para un intervalo de tiempo de 28 horas, considerando cuatro concentraciones en las muestras y cuatro tiempos. La curva de calibrado correspondiente se realiza considerando cuatro puntos, a continuación se presentan los datos y la curva de calibrado.

Tabla 14. Datos para el calibrado del espectrofotómetro

No	Absorbancia ($\lambda = 492\text{nm}$)	Concentración glucosa (ppm)
1	0	0
2	0,215	21,72
3	0,471	43,44
4	0,722	65,16

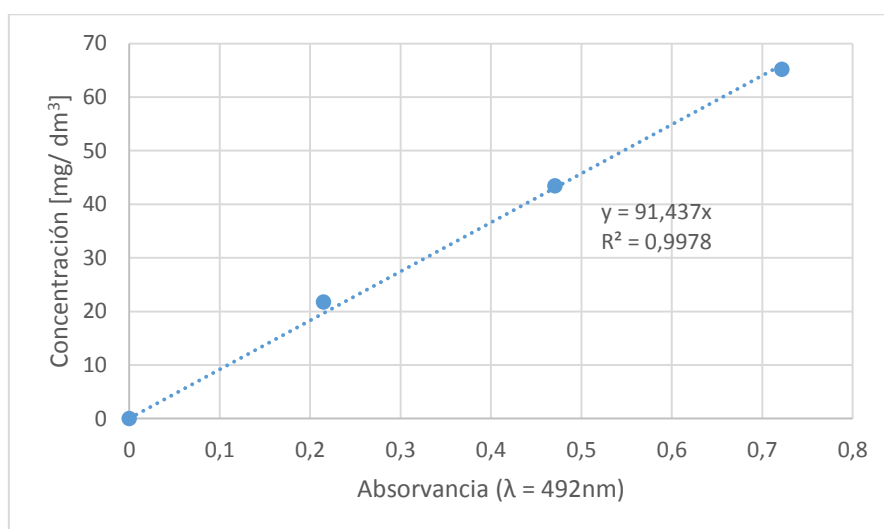


Gráfico 7. Curva de calibrado 3 para cuantificar la cantidad de azúcares, realizada con patrones de glucosa desde 20 a 80 (mg/ dm^3) y medida en espectrofotómetro a 492nm.

La ecuación de calibrado encontrada es la siguiente:

$$C_{Glucosa} = 0,9978 * Abs \quad (4.5)$$

Las cáscaras de naranja al igual que en el apartado 4.1 pasaron por la etapa de deslignificación y triturado, después de ello se realizó la variación en el tiempo de contacto de la cáscara de naranja con agua desionizada antes de su centrifugado. Los tiempos de contacto fueron de 0, 7 y 28 horas.

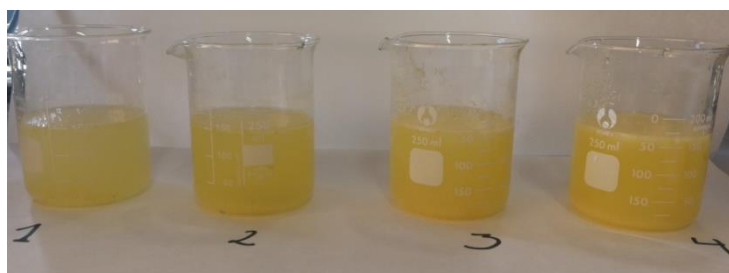


Ilustración 6 Muestras de cascara de naranja triturada en contacto con agua desionizada

Finalmente $0,2 \text{ cm}^3$ de la disolución obtenida se diluyeron en 25 cm^3 de agua desionizada para posteriormente preparar las disoluciones de la metodología Fenol – Sulfúrico.



Ilustración 7 Muestras de cascara de naranja después del centrifugado

A partir de la ecuación 4.5, se determinó la concentración de glucosa para las cuatro muestras de cáscara de naranja para los tres tiempos y haciendo uso de las ecuaciones 4.2 y 4.3 se procedió al cálculo respectivo de las masas de glucosa y masas de cáscara de naranja, estos resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 15. Datos de masa obtenidos a partir de la concentración de glucosa a 0, 7 y 28 horas

No	Masa de naranja (mg)	Masa de glucosa (mg)		
		t = 0 horas	t = 7 horas	t = 28 horas
1	0,111	0,012	0,015	0,019
2	0,185	0,022	0,027	0,028
3	0,261	0,030	0,039	0,043
4	0,350	0,045	0,052	0,060

Los datos presentados en la Tabla 15 para las cuatro muestras de análisis en principio muestran una tendencia creciente en relación al tiempo de contacto con el agua desionizada, es decir, que a mayor tiempo de contacto el contenido de azúcares a obtener aumenta hasta las 28 horas.

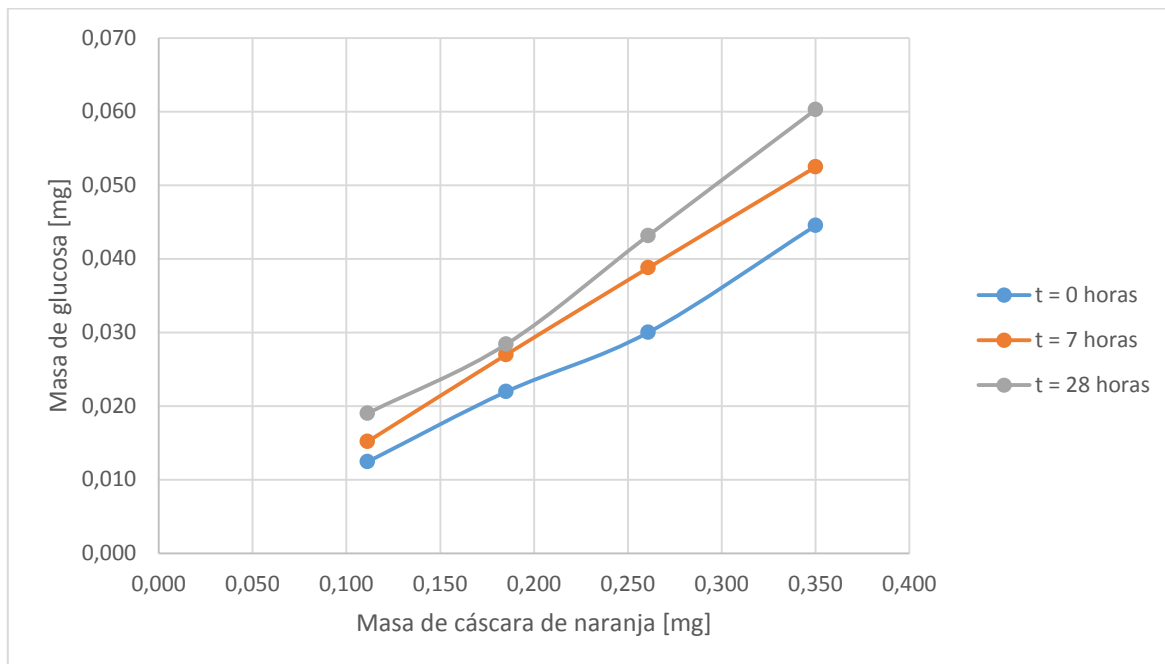


Gráfico 8 Curva de masa de glucosa en relación a la masa de cáscara de naranja a distintos tiempos de contacto con agua

Según el Gráfico 8, el tiempo de contacto con el agua de la cáscara de naranja con el agua antes del centrifugado influye en la cantidad de azúcares potenciales a obtener. Respecto al rendimiento de obtención de azúcares, estos se obtuvieron para los tres tiempos considerando como se presenta a continuación.

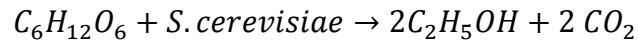
Tabla 16. Rendimiento de producción de glucosa a partir de la cáscara de naranja para tres tiempos de contacto con agua

No	Temperatura (horas)	Rendimiento (%)
1	0	12%
2	7	15%
3	28	17%

Según la Tabla 16 el mayor rendimiento de producción de azúcares se da a un tiempo de 28 horas de contacto con agua, con un valor del 17%, es decir, se producen 17 mg de glucosa por cada 100 mg de cáscara de naranja.

4.4 Determinación del Potencial de Generación de Etanol a partir del Contenido de Glucosa

Para determinar la cantidad de etanol a obtener a partir de la masa de glucosa se recurre a la reacción química de generación mencionada en el apartado 2.4.1.3 como sigue a continuación:



Según el análisis estequiométrico de la reacción, se puede determinar la tasa de producción de etanol.

$$M_{Glucosa} = 180 \text{ g/mol}$$

$$M_{Etanol} = 46 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ Kg Glucosa} * \frac{1 \text{ Kmol glucosa}}{180 \text{ Kg Glucosa}} * \frac{2 \text{ Kmol etanol}}{1 \text{ Kmol glucosa}} * \frac{46 \text{ Kg etanol}}{1 \text{ Kmol etanol}} = 0,51 \text{ Kg de etanol}$$

Por lo que la tasa de producción es de 0,51 kilogramos de etanol por kilogramo de glucosa. Considerando la densidad del etanol a 25°C que es de 0,785 Kg/dm³ [34]. Se obtendrán teóricamente 0,65 dm³ de etanol por Kg de glucosa transformada.

Considerando los resultados obtenidos anteriormente, las mejores condiciones para la producción de bioetanol son a 23°C y con un tiempo de contacto con agua de 1 día, siendo su rendimiento de obtención de azúcares totales de 21,36%, resultando una producción de 138,84 cm³ por kilogramo de cáscara procesada.

5 CONCLUSIONES

- ✓ Gracias a políticas públicas de fomento al uso de biocombustibles se han realizado inversiones e investigaciones en el campo de los biocombustibles en España, sin embargo la culminación de estas políticas de fomento afectó directamente a las inversiones que se han venido realizando en los últimos años como el Real Decreto 1085/ 2015.
- ✓ Las empresas existentes en el mercado español son cuatro, siendo una de ellas experimental para la generación de bioetanol de segunda generación.
- ✓ Los precios del bioetanol tienen una variación por temporada, ello debido a que la mayoría de las empresas que se dedican a su producción, elaboran bioetanol de primera generación.
- ✓ En el estudio de determinación del contenido de azúcares a partir del método Fenol – Sulfúrico, se tienen los siguientes resultados:
 - La obtención de etanol a partir de los residuos de cáscara de naranja tiene un comportamiento lineal de tendencia creciente, a mayor concentración, mayor cantidad de glucosa a obtener.
 - La temperatura de procesamiento antes del centrifugado afecta la tasa de producción de etanol, siendo la temperatura óptima de procesamiento a 23°C (temperatura ambiente).
 - El tiempo de contacto de los residuos de cáscara de naranja con agua también es importante a considerar cuando se busca producir etanol, el tiempo óptimo de contacto es de aproximadamente 1 día.

6 RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

A partir del presente estudio se recomienda lo siguiente:

- ✓ El apoyo del estado a la producción y uso de biocombustibles es crucial para su permanencia en el mercado, sin embargo se pueden reducir costos de producción a partir de investigaciones sobre la forma de producción del bioetanol y así poder competir en el mercado de combustibles líquidos.
- ✓ Dada la alta disponibilidad de residuos sólidos orgánicos, se deben impulsar iniciativas e investigaciones acerca de los procesos de producción de biocombustibles de segunda generación con distintos sustratos.
- ✓ El hecho de que los precios tengan un comportamiento estacional y se disminuya su costo en fechas de temporada, no lo hace atractivo, en el futuro se deben plantear proyectos que involucren la producción de biocombustibles de segunda generación como una alternativa de reducción de residuos orgánicos y reducción de la emisión de gases efecto invernadero.
- ✓ La disponibilidad de reactivos e instrumentos de medición es un factor importante al momento de seleccionar la metodología a utilizar, es por ello que se sugiere complementar la disponibilidad de reactivos para su utilización en laboratorio.
- ✓ Los errores de tipo manual están presentes durante todas las mediciones, por lo que se recomienda automatizar los procesos y controlar tiempos de operación en laboratorio.
- ✓ El tiempo de almacenamiento en el refrigerador podría alterar los resultados de las mediciones, para ello se sugiere realizar un estudio considerando esta variable.
- ✓ En adelante, se puede determinar la cantidad de azúcares reductores, para validar si es necesario realizar una etapa de deslignificación en el proceso.
- ✓ Se puede realizar una comparación de rendimientos de producción según tipo de biomasa disponible en la comunidad, para ello se deberá realizar un estudio de la biomasa generada por zonas y temporada.
- ✓ Se sugiere realizar un estudio completo hasta la producción de bioetanol y obtener un factor de corrección para el cálculo de producción de bioetanol teórico.

- [1] MINISTERIO DE INDUSTRIA, TURISMO Y COMERCIO. *Resumen del Plan de Energías Renovables 2011-2020*. Acuerdo del consejo de Ministros de 11 de Noviembre de 2011.
- [2] THOMAS, V., KWONG, A., 2001, *Ethanol as a lead replacement: Phasing out leaded gasoline in Africa*. *Energy Policy*, 29, pp. 1133–1143.
- [3] DELIUS, CARLOS E. *Producción de etanol: Una oportunidad para Bolivia*. *Revista Virtual Redesma*. pp. 59 - 68, 2008. [En línea]. Disponible en: <http://www.revistasbolivianas.org.bo/pdf/rvr/v2n1/a06.pdf>. [Accedido: 05 - jun - 2016]
- [4] BLANES, JOSÉ, DIEGO DE LA QUINTANA. *Biocombustibles*. *Revista Virtual REDESMA* pp. 1 - 132, 2008. doi:10.7440/res35.2010.01
- [5] RIVERA, N AGUILAR. *Bioetanol de la caña de azúcar*. *Revista Avances en Investigación Agropecuaria*, no. 11, pp. 25 - 39, 2007
- [6] CORTÍNEZ VILLALOBOS, VICTORIA ANDREA. *Comparación de Pretratamientos en Residuos Forestales para La Producción de Bioetanol de Segunda Generación: Hidrólisis Ácida y Líquidos Iónicos*, tesis maestría, Universidad de Chile, 2010. [En línea]. Disponible en: [Bhttp://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2010/cf-cortinez_vv/pdfAmont/cf-cortinez_vv.pdf](http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2010/cf-cortinez_vv/pdfAmont/cf-cortinez_vv.pdf). [Accedido: 15 - jul - 2016]
- [7] SERNA, FABIOLA, LUIS BARRERA, HÉCTOR MONTIEL. *Impacto Social y Económico en el Uso de Biocombustibles*. *Journal of Technology Management & Innovation*, no. 6, pp. 100–114, 2011. doi:0718-2724
- [8] SÁNCHEZ RIAÑO, A.M., A. I. GUTIÉRREZ MORALES, J. A MUÑOZ HERNÁNDEZ. A. RIVERA BARRERO. *Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos*. *Revista Tumbaga*, 2010, no. 5, pp. 61–91. [En línea]. Disponible en: <http://revistas.ut.edu.co/index.php/tumbaga/article/view/194/163>. [Accedido: 24 - jul - 2016]
- [9] CHILDS, B, BRADLEY, R. *Plants at the Pump*, 2007. Worl Resources Institute.
- [10] CARDONA, ELIANA M., RIOS, Luis A., PEÑA, Juan D. *Disponibilidad de variedades de pastos y forrajes como potenciales materiales lignocelulósicos para la producción de bioetanol en Colombia*. *Informacion Tecnologica*, no. 23, pp. 87–96, 2012. doi:10.4067/S0718-07642012000600010
- [11] SÁNCHEZ, CARMEN. *Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by*

- fungi. *Biotechnology Advances*, no. **27**, pp. 185–194, 2009. ISSN 07349750.
doi:10.1016/j.biotechadv.2008.11.001
- [12] SUN, YE A JIAYANG CHENG. *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production*, no. 83, pp. 1 - 11, 2002. doi:10.1016/S0960-8524(01)00212-7
- [13] TAHERZADEH, MOHAMMAD J., KEIKHOSRO KARIMI. *Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production*, 2008.
doi:10.3390/ijms9091621
- [14] HENDRIKS, A., ZEEMAN, G., *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass*. *Bioresource Technology*, no. **100**, pp. 10–18, 2009.
doi:10.1016/j.biortech.2008.05.027
- [15] WYMAN, CHARLES E., BRUCE E., DALE, RICHARD T., ELANDER, MARK HOLTZAPPLE, MICHAEL R. LADISCH A Y. Y. LEE. *Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies*. *Bioresource Technology*, no. **96**, pp. 1959 – 1966, 2005. doi:10.1016/j.biortech.2005.01.010
- [16] EQRA, NAZANIN, YAHYA AJABSHIRCHI, MOHAMMAD SARSHAR. *Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of sugarcane bagasse: Agricultural Engineering International*. *CIGR Journal*, no. 16, pp. 151–156, 2014. doi:10.1016/j.biortech.2008.09.012
- [17] ZHAO, X., CHENG, K. *Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis*. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, pp. 815–827, 2009. doi: 10.1007/s00253-009-1883-1
- [18] ALVIRA, P., E. TOMÁS-PEJÓ, M. BALLESTEROS, M. J. NEGRO. *Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis*. *Bioresource Technology*, no. 101, pp. 4851 - 4861, 2010.
doi:10.1016/j.biortech.2009.11.093
- [19] GALINDO, CELIA HERNANDEZ. *Obtención de Bioetanol a partir de Hidrolizados de Residuos de Fruta*, tesis maestría, Universidad de Oviedo, no. 50, pp. 15 - 54, 2017.
- [20] BARROSO CASILLAS, MIGUEL. *Pretratamiento de Biomasa Celulosica para la Obtención de Etanol en el Marco de Una Biorrefineria*, trabajo de grado, Universidad Politécnica de Madrid, 2010. [En línea]. Disponible en:
http://oa.upm.es/10559/1/MIGUEL_BARROSO_CASILLAS.pdf. [Accedido: 28 - jul - 2016]
- [21] ABRIL, ALEJANDRO, NAVARRO, ENRIQUE A., *Etanol a partir de Biomasa Lignocelulósica*. Valencia: Aleta Ediciones, pp. 47 - 56, 2012. ISBN 9788415225508.
- [22] CORELLA QUIROZ, BYRON ANTONIO. *Producción de bioetanol a partir del corazón*

- y la cáscara de la piña utilizando la levadura *Saccharomyces Cerevisiae*, trabajo de grado, Universidad de Costa Rica, 2013. [En línea]. Disponible en: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/1861/1/35302.pdf>. [Accedido: 4 - ago - 2016]
- [23] RESTREPO PINEDA, SARA. *Optimización del Proceso de Fermentación de la Fábrica de Licores y Alcoholes de Antioquia*, trabajo de grado, Universidad Nacional de Colombia, pp. 29 - 38, 2012.
- [24] ALVEAL, K, E FERRARIO, E OLIVERIA, E. SAR. *Manual de Métodos Generales Para Determinación De Carbohidratos*. Revista Química, no. 2, pp. 2–33, 2008. [En línea]. Disponible en: <http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2010/fcp641e/doc/fcp641e.pdf>. [Accedido: 4 - ago - 2016]
- [25] LÓPEZ LEGARDA, XIOMARA, ANDONY, TARAMUEL GALLARDO, CAROLINA ARBOLEDA. *Comparison of methods using sulfuric acid for determination of total sugars*. Revista Cubana de Química, no. 29, pp. 180 - 198, 2017.
- [26] RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, *World Fuel Ethanol Production*, 2016 [vid. 2017-08-31]. [En línea]. Disponible en: <http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1460745352774-cd978516-814c>. [Accedido: 14 - ene - 2018]
- [27] SÁNCHEZ, ÓSCAR J., CARLOS A., CARDONA. *Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks*. *Bioresource Technology* , no. 99, pp. 5270 – 5295, 2008. doi:10.1016/j.biortech.2007.11.013
- [28] FLACH, BOB, SABINE LIEBERZ, ANTONELLA ROSSETTI, SUSAN PHILLIPS. *The Hague 2018*. [En línea]. Disponible en: [https://gain.fas.usda.gov/Recent GAIN Publications/Biofuels Annual_The Hague_EU-28_6-19-2017.pdf](https://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual/The%20Hague/EU-28_6-19-2017.pdf). [Accedido: 14 - ene - 2018]
- [29] EPURE. *Imports of ethanol to EU 2017*. [En línea]. Disponible en: <http://epure.org/media/1628/imports-of-ethanol-into-the-eu-2016.png>. [Accedido: 14 - ene - 2018]
- [30] RACHEL BICKFORD. *Spain's Bioethanol Sector Overview*, 2017. [En línea]. Disponible en: [https://gain.fas.usda.gov/Recent GAIN Publications/Spain's Bioethanol Sector Overview _Madrid_Spain_7-31-2017.pdf](https://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Spain's%20Bioethanol%20Sector%20Overview/Madrid/Spain_7-31-2017.pdf). [Accedido: 16 - ene - 2018]
- [31] ILLERA, JORGE HOLGUERA. *La planta de bioetanol, al 100% pese a la incertidumbre reinante*. *El Norte de Castilla* , 2016. [En línea]. Disponible en: <http://www.elnortedecastilla.es/salamanca/201602/26/planta-bioetanol-pese-incertidumbre-20160226092529.html>. [Accedido: 16 - ene - 2018]

- [32] QUANDL. *Brazilian Agribusiness Price Indices - Hydrous Ethanol Fuel Sao Paulo State*, 2017. [En línea]. Disponible en: https://www.quandl.com/data/CEPEA/ETHANOL_HS-Brazilian-Agribusiness-Price-Indices-Hydrous-Ethanol-Fuel-Sao-Paulo-State. [Accedido:16 - ene - 2018]
- [33] SCOTT, EMILY, LIEBERZ, SABINE. *Biofuel Mandates in the EU by Member State in 2017*. USDA Foreign Agricultural Service, 2017, 13. [En línea]. Disponible en: [https://gain.fas.usda.gov/Recent GAIN Publications/Biofuel Mandates in the EU by Member State in 2017_Berlin_EU-28_6-1-2017.pdf](https://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuel%20Mandates%20in%20the%20EU%20by%20Member%20State%20in%202017_Berlin_EU-28_6-1-2017.pdf). [Accedido:16 - ene - 2018]
- [34] MARGARITA, ZUMALACÁRREGUI DE CÁRDENAS LOURDES, PÉREZ ONES, OSNEY, RODRÍGUEZ RAMOS, PEDRO ANTONIO, ZUMALACÁRREGUI DE CÁRDENAS, BEATRIZ MARÍA, LOMBARDI, GERALDO. *Potencialidades del bagazo para la obtención de etanol frente a la generación de electricidad*. Ingeniería, Investigación y Tecnología, no. 16, pp. 407 - 418. doi:10.1016/j.riit.2015.05.001
- [35] DUBOIS, MICHEL, K. A. GILLES, J. K. HAMILTON, P. A. REBERS, FRED SMITH. *Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances*. Analytical Chemistry, no. 28, pp. 350 - 356, 1956. doi:10.1021/ac60111a017